

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-083663

(43)Date of publication of application : 18.03.2004

(51)Int.Cl.

C08F 8/22

C08G 85/00

C25B 13/08

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2002-243759

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC  
AISIN SEIKI CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.2002

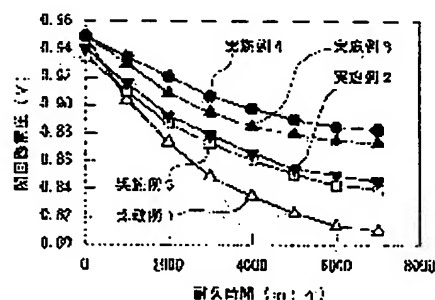
(72)Inventor : KAMIYA ATSUSHI  
KAWAKADO MASAYA  
HASEGAWA NAOKI  
SHIBATA YUJI

## (54) HIGH-DURABILITY POLYMER ELECTROLYTE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a high-durability polymer electrolyte which controls an attack by a peroxide free radical, has higher durability than that of a conventional hydrocarbon-based electrolyte and a low cost and to provide a method for producing the same.

**SOLUTION:** The high-durability polymer electrolyte is provided with a fluorocarbon skeleton converted from a hydrocarbon skeleton. The method for producing the high-durability polymer electrolyte comprises a first fluorination process for converting a part or the whole of the hydrocarbon skeleton constituting a solid polymer electrolyte to the fluorocarbon skeleton. In this case, the method is provided with a non-protonizing process for converting the electrolytic group of the solid polymer electrolyte to a halide group or a metal salt before the first fluorination process and with a protonizing process for converting the halide group or the metal salt to the electrolytic group after the fluorination process.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The high durable polyelectrolyte equipped with the fluorocarbon frame changed from the hydrocarbon frame.

[Claim 2]

The high durable polyelectrolyte obtained by changing a part or all of an electrolyte radical of a solid-state polyelectrolyte into a halide radical or a metal salt, changing into a fluorocarbon frame a part or all of a hydrocarbon frame that constitutes said solid-state polyelectrolyte, and changing said halide radical or said metal salt into an electrolyte radical.

[Claim 3]

The high durable polyelectrolyte obtained by changing into a fluorocarbon frame a part or all of a hydrocarbon frame that constitutes a solid-state high molecular compound, and introducing an electrolyte radical into said solid-state high molecular compound.

[Claim 4]

The manufacture approach of the high durable polyelectrolyte equipped with the 1st fluorination process which changes into a fluorocarbon frame a part or all of a hydrocarbon frame that constitutes a solid-state polyelectrolyte.

[Claim 5]

The process of changing a part or all of an electrolyte radical of said solid-state polyelectrolyte into a halide radical or a metal salt in front of said 1st fluorination process and of not protonating.

The manufacture approach of the high durable polyelectrolyte according to claim 4 further equipped with the protonation process which changes said halide radical or said metal salt into an electrolyte radical after said 1st fluorination process.

[Claim 6]

The 2nd fluorination process which changes into a fluorocarbon frame a part or all of a hydrocarbon frame that constitutes a solid-state high molecular compound.

The manufacture approach of the high durable polyelectrolyte equipped with the electrolyte radical installation process which introduces an electrolyte radical into said solid-state high molecular compound.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to a high durable polyelectrolyte suitable as an electrolyte membrane used for various electrochemistry devices, such as a fuel cell, water electrolysis equipment, a halide acid electrolytic device, brine electrolysis equipment, oxygen and/or a hydrogen concentrator, a humidity sensor, and a gas sensor, and its manufacture approach in more detail about a high durable polyelectrolyte and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Solid-state polyelectrolytes are solid-state polymeric materials which have electrolyte radicals, such as a sulfonic group, in a macromolecule chain. Since it combines with specific ion firmly or the solid-state polyelectrolyte has the property to make a cation or an anion penetrate alternatively, it is fabricated a particle, fiber, or in the shape of film, and is used for various kinds of applications, such as electroanalysis, a diffusion dialysis, and a cell diaphragm.

[0003]

In various electrochemistry devices, such as a polymer electrolyte fuel cell and water electrolysis equipment, a solid-state polyelectrolyte is fabricated in the shape of film, and is used in the state of the membrane electrode zygote (MEA) which joined the electrode to the both sides. Although it is common to use the perfluoro system electrolyte membrane represented by Nafion (a trademark, Du Pont make) on the solid-state polyelectrolyte film for electrochemistry devices used under a severe condition, use of a hydrocarbon system electrolyte membrane is also considered.

[0004]

As an example of examination of a hydrocarbon system electrolyte, the bridge formation mold polystyrene graft resin film (Switzerland patent Appl.02.635 / 93-8) which introduced the sulfonic group, the polyether sulphone resin (JP.10-45913A) which introduced the sulfonic group are known. Moreover, in order to raise the oxidation resistance of a hydrocarbon system electrolyte, the solid-state polyelectrolyte which mixed the compound which contains phosphorus, such as polyvinyl phosphonic acid and phosphonic acid mold polyether sulphone, in a hydrocarbon system electrolyte is indicated by the applicant for this patent at JP.2000-11756A.

[0005]

Moreover, in a polymer electrolyte fuel cell, an electrode takes the two-layer structure which consists of a catalyst bed which generally consists of carbon which supported the catalyst of a solid-state polyelectrolyte, platinum, etc., and a diffusion layer for supplying reactant gas and an electron to this catalyst bed. A catalyst bed is a part used as the reaction place of electrode reaction, and in order to advance a reaction continuously, it needs to maintain the three-phase zone with which the three phase of reactant gas, a catalyst, and an electrolyte coexists. Therefore, in order to give the water repellence which can fully secure a three-phase zone to a catalyst bed, water-repellent matter, such as tetrafluoroethylene, may be added.

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2006/05/10

[0006]

Furthermore, in order to give water repellence to a catalyst bed, after infiltrating a vinylidene fluoride polymer (PVdF) / *N*-methyl pyrrolidone (NMP) solution into the polar zone of MEA produced according to the conventional method and drying this, how to leave it further in a fluorine gas 0.5mol% gaseous helium 99.5mol% mixed-gas ambient atmosphere, and fluorinate PVdF is also learned (JP.2001-283866A).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

In the case of a polymer electrolyte fuel cell or water electrolysis equipment, in the catalyst bed formed in the interface of the solid-state polyelectrolyte film and an electrode, a peroxide generates according to the side reaction of electrode reaction. The generated peroxide serves as a peroxide radical, being spread, and triggers the degradation reaction (oxidation reaction by the peroxide radical) of the solid-state polyelectrolyte film. Therefore, generally in a polymer electrolyte fuel cell or water electrolysis equipment, the perfluoro system electrolyte membrane excellent in oxidation resistance is used.

[0008]

It is used also as an electrolyte membrane of an others and brine electrolysis equipment and a halide acid electrolytic device. [ electrolyte membrane / of the fuel cell which chemical stability was very high and was mentioned above since the perfluoro system electrolyte had the fluorocarbon frame, or water electrolysis equipment ] Moreover, it is widely applied to the humidity sensor, the gas sensor, the oxygen enricher, etc. using high proton conductivity. However, a perfluoro system electrolyte is difficult to manufacture and has the fault of being very expensive.

[0009]

On the other hand, a hydrocarbon system electrolyte is easy to manufacture as compared with the perfluoro system electrolyte represented by Nafion, and has an advantage of low cost. However, the conventional hydrocarbon system electrolyte tended to be eroded by the peroxide radical generated by electrode reaction, and the problem that oxidation resistance was low was left behind. The hydrocarbon frame which constitutes a hydrocarbon system electrolyte depends this reason on it being easy to receive the oxidation reaction by the peroxide radical. It was a technical problem how especially, in order to generate a peroxide radical in a film front face, the oxidation resistance on the front face of the film is secured.

[0010]

On the other hand, if the compound which contains phosphorus in a hydrocarbon system electrolyte is mixed as indicated by JP.2000-11756A, oxidation reaction of a hydrocarbon frame can be controlled. However, in order to attain improvement and low-cost-izing of the endurance of various electrochemistry devices, such as a polymer electrolyte fuel cell and water electrolysis equipment, to raise the oxidation resistance of a hydrocarbon system electrolyte further is desired.

[0011]

The technical problem which this invention tends to solve suppresses erosion by the peroxide radical, has endurance higher than the conventional hydrocarbon system electrolyte, and is to offer a high durable polyelectrolyte [ low cost moreover ] and its manufacture approach.

[0012]

[Means for Solving the Problem]

The high durable polyelectrolyte built over this invention in order to solve the above-mentioned technical problem makes it a summary to have the fluorocarbon frame changed from the hydrocarbon frame.

[0013]

Moreover, the 1st of the manufacture approach of the high durable polyelectrolyte concerning this invention makes it a summary to have the 1st fluorination process which changes into a fluorocarbon frame a part or all of a hydrocarbon frame that constitutes a solid-state polyelectrolyte. In this case, you may have further the process of changing a part or all of an electrolyte radical of said solid-state polyelectrolyte into a halide radical or a metal salt in front

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2006/05/10

of said 1st fluorination process and of not protonating, and the protonation process which changes said halide radical or said metal salt into an electrolyte radical after said 1st fluorination process.

[0014]

Furthermore, the 2nd of the manufacture approach of the high durable polyelectrolyte concerning this invention makes it a summary to have the 2nd fluorination process which changes into a fluorocarbon frame a part or all of a hydrocarbon frame that constitutes a solid-state high molecular compound, and the electrolyte radical installation process which introduces an electrolyte radical into said solid-state high molecular compound.

[0015]

The solid-state polyelectrolyte equipped with the hydrocarbon frame is easy to manufacture as compared with a perfluoro system electrolyte, and low cost. Therefore, if the solid-state polyelectrolyte first equipped with the hydrocarbon frame is manufactured and a part or all of a hydrocarbon frame is changed subsequently to a fluorocarbon frame, the solid-state polyelectrolyte excellent in endurance can be manufactured by low cost. Moreover, if an electrolyte radical is changed into a halide radical or a metal salt before fluorinating a hydrocarbon frame, it will excel in endurance and the high durable polyelectrolyte which moreover has high electrical conductivity will be obtained.

[0016]

Similarly, the solid-state high molecular compound equipped with the hydrocarbon frame is easy to manufacture as compared with a perfluoro system compound, and low cost. Therefore, the solid-state high molecular compound first equipped with the hydrocarbon frame is manufactured, and if a part or all of a hydrocarbon frame is changed subsequently to a fluorocarbon frame and an electrolyte radical is further introduced into a solid-state high molecular compound, the solid-state polyelectrolyte excellent in endurance can be manufactured by low cost.

[0017]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the gist of operation of this invention is explained to a detail. The high durable polyelectrolyte concerning this invention is characterized by having the fluorocarbon frame changed from the hydrocarbon frame.

[0018]

Such a high durable polyelectrolyte uses for a start raw material the solid-state polyelectrolyte which has a hydrocarbon frame, uses for a start raw material the solid-state high molecular compound which changes a part or all of a hydrocarbon frame into a fluorocarbon frame, or has a hydrocarbon frame, changes a part or all of a hydrocarbon frame into fluorocarbon, and is obtained by subsequently to a solid-state high molecular compound introducing an electrolyte radical so that it may mention later.

[0019]

In this invention, the solid-state high molecular compound used as a start raw material says either of the macromolecule chains what has a hydrocarbon frame (C-H coupling). A solid-state high molecular compound may contain only a hydrocarbon frame, and may include the both sides of a hydrocarbon frame and a fluorocarbon frame (C-F association). Moreover, the solid-state polyelectrolyte used as a start raw material means that by which the electrolyte radical was introduced into either of the solid-state high molecular compounds which has the hydrocarbon frame mentioned above.

[0020]

As an example of a solid-state high molecular compound, polysulfone resin, polyether sulphone resin, Polyether ether ketone resin, polycarbonate resin, polyester carbonate resin, Polyarylate resin, polyoxybenzoyl resin, polybenzimidazole resin, Polyester ketone resin, straight chain mold phenol formaldehyde resin, Bridge formation mold phenol formaldehyde resin, urea formaldehyde resins, Melamine formaldehyde resin, straight chain mold polystyrene resin, bridge formation mold polystyrene resin, Straight chain mold (poly trifluoro styrene) resin, bridge formation mold (poly trifluoro styrene) resin, Pori (2, 3-diphenyl-1, 4-phenylene oxide) resin, Pori (phenylene oxide) resin, Pori (allyl compound ether ketone) resin, Pori (propine ether sulfone) resin, Pori (phenyl

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2006/05/10

kino SANRIN) resin, Pori (benzyl silane) resin, Ethylene tetrafluoroethylene copolymer-graft-polystyrene resin, Polyvinylidene fluoride-graft-polystyrene resin, polytetrafluoroethylene-graft-polystyrene resin, Polyimide resin, polyamide resin, polyetherimide resin, polyamidoimide resin, Polyester resin, polyurethane resin, polysiloxane resin, polysulfide resin, polyacetal resin, poly para-phenylene derivative resin, polyphenylene sulfide resin, etc. are mentioned.

[0021]

Moreover, all the aromatic series system resin or half-aromatic series system resin with which the ring entered into the principal chain. The phenylene in a principal chain, biphenylene, naphthalene, etc. -SO<sub>2</sub>-, - You may be the copolymer combined through any one sort or two sorts or more of functional groups, such as O-, -S-, -S-S-, -C(O)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, imide, an amide, a sulfonamide, ester, sulphone ester, urethane, and a urea. Moreover, as for half-aromatic series resin, the alkyl group and the alkylene chain may be contained in the middle of the principal chain. Moreover, you may be the poly FOSUFZEN derivative which has phosphazene structure in a principal chain. Furthermore, as a gestalt of a polymer, the block copolymer and starburst DIN DORIMA which have various polymer segments, and a polymer blend are sufficient.

[0022]

The solid-state high molecular compound or solid-state polyelectrolyte with which the graft polymerization of the styrene is carried out to the giant-molecule chain which contains a fluorocarbon frame in a part especially, and the solid-state high molecular compound or solid-state polyelectrolyte which contains a ring in a part is cheap, and since it can control conductivity easily by having sufficient reinforcement and moreover adjusting the class and the amount of installation of an electrolyte radical when it thin-film-izes, it is suitable especially as a start raw material.

[0023]

The graft copolymer (ethylene tetrafluoroethylene copolymer-graft-polystyrene resin) of the ethylene tetrafluoroethylene resin which uses an ethylene tetrafluoroethylene copolymer as a principal chain, and uses as a side chain the polystyrene which can introduce an electrolyte radical as an example of the solid-state high molecular compound with which the graft polymerization of the styrene is carried out to the giant-molecule chain which contains a fluorocarbon frame in a part is mentioned. Moreover, as an example of the solid-state high molecular compound which contains a ring in a part, polyether sulphone resin, polyether ether ketone resin, etc. are mentioned.

[0024]

Especially the class of electrolyte radical (henceforth [ these are named generically and ] an "electrolyte radical") introduced into the electrolyte radical or solid-state high molecular compound beforehand introduced into the solid-state polyelectrolyte after that is not limited, and is chosen according to the application of a high durable polyelectrolyte, demand characteristics, etc.

[0025]

As an electrolyte radical, a sulfonic group, a carboxylic-acid radical, a phosphonic acid radical, a phosphoric-acid radical, a sulfone imide radical, etc. are mentioned as a suitable example. \*\* and any one sort of electrolyte radicals of these may be contained in the high durable polyelectrolyte, and two or more sorts may be contained in it. In order to obtain the high durable polyelectrolyte which has high electrical conductivity, as for an electrolyte radical, it is desirable that it is a strong acid radical, and especially a sulfonic group is suitable for it. Moreover, the electrolyte radical may be introduced into which part of the principal chain of a solid-state high molecular compound, or a side chain.

[0026]

What is necessary is just to adjust the rate of installation of an electrolyte radical according to an application, the class of an operating condition and electrolyte radical, etc. The rate of installation of an electrolyte radical is converted into equivalent weight, and, specifically, is 200g/Eq - 2000g/Eq desirable still more preferably [ g / Eq / 150g / Eq - 5000 ]. If equivalent weight becomes [ Eq ] in less than 150g / , since the swelling by water or the solvent may

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2006/05/10

become large too much or reinforcement may fall extremely, it is not desirable. On the other hand, if equivalent weight exceeds Eq in 5000g, since electrical conductivity falls and resistance loss becomes large, it is not desirable. The rate of installation of an electrolyte radical is converted into the conductivity in the moisture state of a high durable polyelectrolyte, and  $\times 1/10$  to 2 or more S/cm is  $\times 5/10$  to 2 or more S/cm desirable still more preferably.

[0027]

There is the approach of carrying out electrolysis fluorination of the approach, solid-state polyelectrolyte, or solid-state high molecular compound which contacts the approach, solid-state polyelectrolyte, or solid-state high molecular compound which specifically contacts a solid-state polyelectrolyte or a solid-state high molecular compound in the gas containing fluorine gas as an approach of changing a hydrocarbon frame into a fluorocarbon frame in the gas or the solution containing a fluorination agent etc. About this point, it mentions later.

[0028]

The part may be changed into a fluorocarbon frame, or, as for the hydrocarbon frame which constitutes a solid-state polyelectrolyte or a solid-state high molecular compound, all may be changed into the fluorocarbon frame.

[0029]

For example, in a polymer electrolyte fuel cell, water electrolysis equipment, etc., a peroxide radical occurs in the film front face of an electrolyte membrane, and it is thought that oxidation by the peroxide radical advances toward the interior from a film front face. Therefore, when fabricating the high durable polyelectrolyte concerning this invention in the shape of film and using it for these applications, it is desirable that the hydrocarbon frame on the front face of the film is changed into the fluorocarbon frame at least. If a fluorocarbon frame is arranged on a film front face, since a peroxide radical is discharged out of a system with reactant gas before it reacts with the film, it can control degradation of the whole film.

[0030]

When using it under the environment which a peroxide radical generates at random in the film like [ in the case of on the other hand heating an electrolyte membrane in the condition of having been immersed in the peroxide solution ], it is desirable that all the hydrocarbon frames that constitute a solid-state polyelectrolyte or a solid-state high molecular compound are changed into the fluorocarbon frame.

[0031]

Since the high durable polyelectrolyte concerning this invention uses for the start raw material the solid-state polyelectrolyte or solid-state high molecular compound which has a hydrocarbon frame, it is low cost as compared with a perfluoro system electrolyte. Moreover, since it has the fluorocarbon frame changed from the hydrocarbon frame, oxidation resistance improves as compared with the conventional hydrocarbon system electrolyte.

[0032]

Therefore, if this is applied to a polymer electrolyte fuel cell or water electrolysis equipment, decomposition of the hydrocarbon frame by the peroxide radical produced according to electrode reaction and the degradation resulting from this can be controlled. Moreover, endurance can improve and it can be made to operate for a long time as compared with the case where the conventional hydrocarbon system electrolyte membrane is used.

[0033]

Next, the manufacture approach of the high durable polyelectrolyte concerning this invention is explained. The manufacture approach concerning the gestalt of operation of the 1st of this invention is equipped with the process of not protonating, the 1st fluorination process, and the protonation process.

[0034]

Introduction and the process of not protonating are explained. The process of not protonating is a process which changes a part or all of an electrolyte radical of a solid-state polyelectrolyte into a halide radical or a metal salt in front of the 1st fluorination process mentioned later.

[0035]

It says permuting -OH radical in the end of the electrolyte radical "which changes an

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.eje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje)

2008/05/10

or more 100 degrees C or less. Also in this case, the processing time is chosen according to the presentation of processing liquid, temperature, etc., so that the conversion rate to the sodium salt of a sulfonic group may serve as a predetermined value.

[0043]

In addition, if fluorination processing of the solid-state polyelectrolyte is carried out directly, electrical conductivity may fall as compared with the case where processing in which it does not protonate is performed. Although processing in which it does not protonate has the effectiveness which controls the fall of electrical conductivity in the system which the fall of the electrical conductivity resulting from such fluorination processing produces, the fall of electrical conductivity can skip the process of not protonating, in the system which does not pose a problem.

[0044]

Next, the 1st fluorination process is explained. The 1st fluorination process is a process which changes into a fluorocarbon frame a part or all of a hydrocarbon frame that constitutes a solid-state polyelectrolyte. There are the following approaches among the approaches of changing a hydrocarbon frame into a fluorocarbon frame (fluorination).

[0045]

The 1st approach is an approach of contacting the raw gas which contains fluorine gas in the solid-state polyelectrolyte (this is hereafter called "precursor") from which the solid-state polyelectrolyte or the electrolyte radical was changed into the halide radical or the metal salt. If the raw gas which contains fluorine gas in a solid-state polyelectrolyte or its precursor is contacted, the hydrogen atom combined with the carbon atom can be permuted by the fluorine atom.

[0046]

Fluorination processing of the solid-state polyelectrolyte by the raw gas containing fluorine gas or its precursor may be performed by enclosing both in a well-closed container, or it may be performed by making a solid-state polyelectrolyte or its precursor contact, carrying out the flow of the raw gas with constant flow. Moreover, raw gas may contain only fluorine gas and may be diluted by inert gas, such as argon gas and nitrogen gas.

[0047]

Processing conditions, such as concentration of the fluorine gas contained in raw gas, a pressure of raw gas, temperature, and contact time, choose the optimal thing according to the property required of the quality of the material of a solid-state polyelectrolyte, the existence of processing in which it does not protonate, and a high durable polyelectrolyte. Moreover, by choosing processing conditions, a fluorocarbon frame can be introduced only into a front face, or can also be introduced into homogeneity at the whole.

[0048]

Generally, although the processing time can be shortened since reactivity is high so that the concentration of the fluorine gas in raw gas becomes high, or so that, as for fluorine gas, the pressure and/or temperature of raw gas become high, a reaction advances violently.

[0049]

It is a short time relatively, and in order to obtain a good high durable polyelectrolyte, less than [ more than 0.001vol%100vol% ] is desirable still more desirable, and the concentration of fluorine gas is less than [ more than 0.01vol%100vol% ]. Moreover, below 0Pa or more 500kPa (about 5kg/cm<sup>2</sup>) is desirable still more desirable, and the pressure of raw gas is below 200kPa (about 2kg/cm<sup>2</sup>) more than 100Pa (about 0.001kg/cm<sup>2</sup>). Furthermore, -189 degrees C or more 400 degrees C or less are desirable still more desirable, and the temperature of raw gas is -100 degrees C or more 100 degrees C or less. The processing time is chosen according to the concentration of fluorine gas, the temperature of raw gas, a pressure, etc., so that the conversion rate to the fluorocarbon frame of a hydrocarbon frame may serve as a predetermined value.

[0050]

The 2nd approach is an approach of contacting a fluorination agent to a solid-state polyelectrolyte or its precursor. If a fluorination agent is contacted to a solid-state polyelectrolyte or its precursor, the hydrogen atom combined with the carbon atom can be

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.eje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje)

2008/05/10

electrolyte radical into a halide radical" by halogens, such as -F, -Cl, -Br, and -I. Moreover, it says permuting proton H+ in the end of the electrolyte radical "which changes an electrolyte radical into a metal salt" by the metal ion. Specifically, transition-metal ions, such as alkaline-earth-metal ion, such as alkali-metal ion, such as Li+, Na+, and K+, Mg2+, calcium2+, Sr2+, and Ba2+, Cu2+, Fe2+, and nickel2+, etc. is suitable for the metal ion which permutes a proton.

[0036]

As for conversion on the halide radical of an electrolyte radical, it is desirable to carry out by contacting the raw gas which is immersed in a solid-state polyelectrolyte into the processing solution containing the matter (this is hereafter called "halide donor") which has the property to supply halide, or contains a halide donor to a solid-state polyelectrolyte.

[0037]

After conversion on the halide radical of an electrolyte radical permutes the proton of the approach of making it react, and an electrolyte radical by the thionyl chloride after making into a pyridine salt the approach and electrolyte radical which are immersed in a phosphorus pentachloride, phosphorus oxychloride, or these mixed solutions at alkali metal, specifically, it is desirable to use bromine gas, iodine gas, etc. the approach of making it react, etc.

[0038]

Moreover, as for conversion in the metal salt of an electrolyte radical, it is desirable to carry out by contacting the raw gas which is immersed in a solid-state polyelectrolyte into the processing solution containing the matter (this is hereafter called "metal ion donor") which has the property to supply a metal ion, or contains a metal ion donor to a solid-state polyelectrolyte.

[0039]

a metal ion -- a donor -- containing -- processing -- a solution -- or -- raw gas -- concrete -- a sodium hydroxide -- a potassium hydroxide -- etc. -- hydroxylation -- alkali metal -- a water solution -- Mg -- (OH-) -- two -- calcium -- (OH-) -- two -- a grade -- hydroxylation -- alkali earth metal -- a water solution -- Fe -- (OH-) -- two -- Cu -- (OH-) -- two -- a grade -- hydroxylation -- transition metals -- a water solution -- etc. -- being suitable.

[0040]

Processing conditions, such as concentration of the halide donor contained in a processing solution or raw gas or a metal donor, processing temperature, the processing time, and processing pressure force, choose the optimal thing according to the class of a halide donor or metal donor, the quality of the material of a solid-state polyelectrolyte, the processing conditions of the 1st fluorination process, etc. Moreover, by choosing processing conditions, a part of electrolyte radical can be changed into a halide radical or a metal salt, or the all can be changed into a halide radical or a metal salt. In order to excel in endurance and to obtain a high durable polyelectrolyte with high conductivity, it is desirable that all of electrolyte radicals are changed into the halide radical or the metal salt.

[0041]

For example, when the solid-state polyelectrolyte film equipped with the sulfonic group is immersed in a phosphorus pentachloride / phosphorus oxychloride mixed solution and it changes a sulfonic group into a sulfonyl chloride radical, four or less [ 1/10 or more ] are desirable still more desirable, and the volume ratio (vol./vol.) of the phosphorus pentachloride/phosphorus oxychloride in a mixed solution is one or less [ 1/5 or more ]. Moreover, 30 degrees C or more 150 degrees C or less are desirable still more desirable, and the temperature of a mixed solution is 50 degrees C or more 130 degrees C or less. The processing time is chosen according to the presentation of a processing solution, temperature, etc., so that the conversion rate to the sulfonyl chloride radical of a sulfonic group may serve as a predetermined value.

[0042]

Moreover, when the solid-state polyelectrolyte film equipped with the sulfonic group is immersed in a sodium-hydroxide water solution for example, and it changes a sulfonic group into sodium salt, 0.01Ns or more 20Ns or less are desirable still more desirable, and the concentration of a sodium hydroxide is 0.1Ns or more 10Ns or less. Moreover, 0 degrees C or more 100 degrees C or less are desirable still more desirable, and the temperature of a water solution is 25 degrees C

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.eje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje)

2008/05/10

permuted by the fluorine atom.

[0051]

A "fluorination agent" is matter which has the property to change a hydrocarbon frame into a fluorocarbon frame chemically, and things other than fluorine gas are said. For that purpose, as for a fluorination agent, it is desirable to use the electrophilicity fluorination agent which equips intramolecular with N-F association.

[0052]

A fluorination agent specifically The N-fluoro -4, 6-dimethyl pyridinium-2-sulfonate, N-fluoro-4-methyl pyridinium-2-sulfonate, N-fluoro-5-(trifluoromethyl) pyridinium-2-sulfonate, N-fluoro-6-(trifluoromethyl) pyridinium-2-sulfonate, The N-fluoro -4, 6-bis(trifluoromethyl) pyridinium-2-sulfonate, N, N-difluoro -2, 2'-BAIPRILJINUMUBISU (tetrafluoroborate), N-fluoro -2, 4, 6-trimethyl pyridinium tetrafluoroborate, N-fluoro -2, 4, 8-trimethyl pyridinium trifluoromethane sulfonate, N-fluoro pyridinium tetrafluoroborate, N-fluoro pyridinium trifluoromethane sulfonate. The derivative is suitable for the N-fluoro -2, 6-dichloro pyridinium tetrafluoroborate, the N-fluoro -2, 6-dichloro pyridinium trifluoromethane sulfonate, etc.

[0053]

A fluorination agent may make a solid-state polyelectrolyte or its precursor contact in the state of any of a liquid or a gas. Moreover, a fluorination agent may be used independently, or may be diluted and used with a suitable diluent or dilution gas. Specifically, a tetrahydrofuran, an acetonitrile, dichloromethane, diethylether, dimethylformamide, etc. are suitable for a diluent. Moreover, specifically, inert gas, such as nitrogen, is suitable for dilution gas.

[0054]

Processing conditions, such as a pressure at the time of making the class of fluorination agent, concentration, and a fluorination agent contact, temperature, and time amount, choose the optimal thing according to the property required of the quality of the material of a solid-state polyelectrolyte, the existence of processing in which it does not protonate, and a high durable polyelectrolyte. Moreover, by choosing processing conditions, a fluorocarbon frame can be introduced only into a front face, or can also be introduced into homogeneity at the whole.

[0055]

In order to be a short time relatively and to obtain a good high durable polyelectrolyte by low cost using the processing solution containing a fluorination agent, 0.001 or more mol/l 20 or less mol/l is desirable still more desirable, and the concentration of the fluorination agent in raw gas is less than [ more than 1vol%100vol% ]. Moreover, below 0Pa or more 1MPa (about 10kg/cm<sup>2</sup>) is desirable still more desirable, and the pressure of raw gas is below 100Pa or more 500kPa (about 5kg/cm<sup>2</sup>). Furthermore, -100 degrees C or more 200 degrees C or less are desirable still more desirable, and the temperature of raw gas is -50 degrees C or more 100 degrees C or less. Also in this case, the processing time is chosen according to the concentration of a fluorination agent, the concentration of a fluorination agent, the temperature of a processing solution, etc., so that the conversion rate to the fluorocarbon frame of a hydrocarbon frame may serve as a predetermined value.

[0056]

In order to be a short time relatively and to obtain a good high durable polyelectrolyte by low cost using the raw gas containing a fluorination agent, less than [ more than 0.1vol%100vol% ] is desirable still more desirable, and the concentration of the fluorination agent in raw gas is less than [ more than 1vol%100vol% ]. Moreover, below 0Pa or more 1MPa (about 10kg/cm<sup>2</sup>) is desirable still more desirable, and the pressure of raw gas is below 100Pa or more 500kPa (about 5kg/cm<sup>2</sup>). Furthermore, -100 degrees C or more 200 degrees C or less are desirable still more desirable, and the temperature of raw gas is -50 degrees C or more 100 degrees C or less. Also in this case, the processing time is chosen according to the concentration of a fluorination agent, the pressure of raw gas, temperature, etc., so that a predetermined conversion rate may be obtained.

[0057]

The 3rd approach is the approach of carrying out electrolysis fluorination of a solid-state polyelectrolyte or its precursor. It means "electrolysis fluorination" being immersed in the electrolyte containing a fluorine supply compound, and energizing a solid-state polyelectrolyte or its precursor to inter-electrode. If an anode plate, cathode and a solid-state polyelectrolyte, or

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.eje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje)

2008/05/10

its precursor is immersed in an electrolyte and a predetermined electrical potential difference is impressed to inter-electrode, the hydrogen atom combined with the carbon atom can be permuted by the fluorine atom.

[0058]

A "fluorine supply compound" means what has the property to supply with a fluorine atom the bottom of the environment where electric field are given. Specifically, an anhydrous hydrofluoric acid etc. is suitable for a fluorine supply compound.

[0059]

More than 50mol% of the concentration of the fluorine supply compound in an electrolyte is desirable. Since current efficiency falls that the concentration of a fluorine supply compound is less than [50mol%], it is not desirable. The concentration of a fluorine supply compound is more than 80mol% still more preferably.

[0060]

0 degrees C or more 30 degrees C or less of reaction temperature are desirable. Since a reaction rate falls that reaction temperature is less than 0 degree C, it is not desirable. On the other hand, if reaction temperature exceeds 30 degrees C, since a reaction becomes intense and side reaction is occurred with, it is not desirable. Reaction temperature is 0 degrees C or more 20 degrees C or less still more preferably.

[0061]

Two or less two or more 0.1 A/dm<sup>3</sup> 0 A/dm of anode current density is desirable. Since a reaction rate falls that anode current density is less than two 0.1 A/dm, it is not desirable. On the other hand, if anode current density exceeds 3.0 A/dm<sup>2</sup>, since a reaction becomes intense and side reaction is occurred with, it is not desirable. Anode current density is two or less two or more 0.1 A/dm<sup>2</sup> 0 A/dm still more preferably.

[0062]

As for cell voltage, less than [more than 2.0V/10.0V] is desirable. Since a reaction rate falls that cell voltage is less than [2.0V], it is not desirable. On the other hand, if cell voltage exceeds 10.0V, since a reaction becomes intense and side reaction is occurred with, it is not desirable. Cell voltage is less than [more than 2.0V/8.0V] still more preferably.

[0063]

It is desirable to use nickel for an anode plate. Moreover, it is desirable to use nickel, iron, etc. for cathode. Furthermore, when the electrical conductivity of an electrolyte is inadequate, it is desirable to add the increment agent in electric conductivity to an electrolyte if needed. Specifically, alkali-metal fluorides, such as NaF and KF, the perfluoro sulfonic acid of C1-C18, the perfluoro carboxylic acid of C1-C18, etc. are suitable for the increment agent in electric conductivity.

[0064]

Next, a protonation process is explained. A protonation process is a process which changes a halide radical or a metal salt into an electrolyte radical after the 1st fluorination process. Predetermined time immersion of the precursor is carried out at a suitable acid water solution (for example, hydrochloric-acid water solution), and there is the approach of carrying out predetermined time immersion at hydroxylation alkali-metal water solutions (for example, a NaOH water solution, a KOH water solution, etc.), and subsequently to an acid water solution carrying out predetermined time immersion of the approach of subsequently boiling with ion exchange water, the approach of only boiling with ion exchange water, and the precursor etc. among the approaches of changing a halide radical or a metal salt into an electrolyte radical.

[0065]

The approach of protonation processing chooses the optimal thing according to the ease of the proton exchange of a halide radical or a metal salt. For example, when proton exchange [like a chloride radical or a metal salt] whose electrolyte radical is changed into the comparatively easy functional group, it is desirable that acid-treatment + water boiling performs proton exchange, on the other hand — an electrolyte radical — a flora — the id — when proton exchange is changed into the comparatively difficult functional group like a radical, it is desirable that hydroxylation alkali-metal water-solution processing + acid treatment performs proton

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.eije](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eije)

2006/05/10

exchange.

[0066]

In addition, protonation processing can be omitted when carrying out fluorination processing of the solid-state polyelectrolyte directly, without performing processing in which it does not protonate. moreover, the process of fluorination processing — a part of electrolyte radical — a flora — the id — since it may be a radical, even if it is the case where processing in which it does not protonate is not performed, it is desirable to perform protonation processing and to consider as a perfect proton mold.

[0067]

Next, the manufacture approach of the high durable polyelectrolyte concerning the gestalt of operation of the 2nd of this invention is explained. The manufacture approach concerning the gestalt of this operation is equipped with the 2nd fluorination process and the electrolyte radical installation process.

[0068]

The 2nd fluorination process is a process which changes into a fluorocarbon frame a part or all of a hydrocarbon frame that constitutes a solid-state high molecular compound. Since the 2nd fluorination process is the same as the 1st fluorination process concerning the gestalt of the 1st operation except the point of using a solid-state high molecular compound as a start raw material, explanation is omitted.

[0069]

An electrolyte radical installation process is a process which introduces an electrolyte radical into the solid-state high molecular compound by which fluorination processing was carried out. There are various approaches among the introductory approaches of an electrolyte radical, and the optimal approach is chosen as them according to an application, demand characteristics, etc. of the quality of the material of a solid-state high molecular compound, the class of electrolyte radical and an introductory location, and a high durable polyelectrolyte. The approach of using the solid-state high molecular compound equipped with the ring for a start raw material, and introducing an electrolyte radical into a ring also in these, is suitable.

[0070]

For example, when introducing a sulfonic group into a ring, first, a solid-state high molecular compound is immersed into a chlorosulfonic acid and the mixed solution of tetrachloroethane, a sulfonyl chloride radical is introduced into a ring, and subsequently it is desirable that acid-treatment + water boiling or hydroxylation alkali water-solution processing + acid treatment performs proton exchange. Thereby, a sulfonic group can be introduced into a ring.

[0071]

Next, an operation of the manufacture approach of the high durable polyelectrolyte concerning this invention is explained. If the raw gas which contains fluorine gas in the solid-state polyelectrolyte equipped with the hydrocarbon frame or its precursor, the raw gas containing a fluorination agent, or a processing solution is contacted or electrolysis fluorination processing is carried out, the hydrogen atom combined with the hydrocarbon frame by the chemical reaction will be permuted by the fluorine atom. Moreover, a part or all of a hydrocarbon frame is convertible for a fluorocarbon frame by choosing processing conditions.

[0072]

If the raw gas which similarly contains fluorine gas in the solid-state high molecular compound equipped with the hydrocarbon frame, the raw gas containing a fluorination agent, or a processing solution is contacted or electrolysis fluorination processing is carried out, a hydrogen atom combined with the hydrocarbon frame by the chemical reaction will be permuted by the fluorine atom. Subsequently, if an electrolyte radical is introduced into this solid-state high molecular compound, the electrolyte from which a part or all of a hydrocarbon frame was changed into the fluorocarbon frame will be obtained.

[0073]

Thus, since the electrolyte or compound of a hydrocarbon system is used for the obtained polyelectrolyte as a start raw material, it is low cost as compared with a perfluoro system electrolyte.

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.eije](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eije)

2006/05/10

Moreover, since a part of hydrocarbon frame [at least] is changed into the fluorocarbon frame, oxidation resistance improves as compared with the conventional hydrocarbon system electrolyte.

[0074]

Therefore, if this is applied to a polymer electrolyte fuel cell or water electrolysis equipment, decomposition of the hydrocarbon frame by the peroxide radical produced according to electrode reaction and the degradation resulting from this can be controlled. Moreover, endurance can improve and it can be made to operate for a long time as compared with the case where the conventional hydrocarbon system electrolyte membrane is used.

[0075]

Furthermore, if processing of an electrolyte radical in which it does not protonate is performed before carrying out fluorination processing of the solid-state polyelectrolyte, as compared with the case where direct fluorination processing of the solid-state polyelectrolyte is carried out, the high durable polyelectrolyte which is excellent in endurance and has high electrical conductivity will be obtained.

[0076]

[Example]

(Example 1)

(1) Production of the ethylene tetrafluoroethylene-graft-polystyrene film (this is hereafter called "ETFE-g-PSt film").

First, the electron ray of 2MeV and 20kGy was irradiated under dry ice cooling, and the ethylene tetrafluoroethylene copolymer film (ETFE film) of 50 micrometers in thickness and 50mmx50mm magnitude was made to generate a radical inside the ETFE film.

[0077]

After saving this ETFE film under dry ice cooling and returning to a room temperature, it was promptly immersed in the styrene monomer (8% of divinylbenzene is included) of an excessive amount. Subsequently, after carrying out the nitrogen purge of the interior of a reaction container, it heat-treated at 60 degrees C for 60 hours, and the polystyrene graft chain was introduced into ETFE. By carrying out reflux processing using chloroform, after the reaction carried out extract removal of the non-graft component (a styrene monomer and homopolymer), and it carried out reduced pressure drying at 80 degrees C. The rate of a graft of the obtained ETFE-g-PSt film was 40%. In addition, the rate of a graft was computed by the several 1 following formula.

[0078]

[Equation 1]

$$\text{グラフト率 (\%)} = (\text{W}_{\text{ETFE-g-PSt}} - \text{W}_{\text{ETFE}}) \times 100 / \text{W}_{\text{ETFE}}$$

ETFE

但し、 $\text{W}_{\text{ETFE-g-PSt}}$  : グラフト化反応後の膜重量 (g)

$\text{W}_{\text{ETFE}}$  : 反応前の膜重量 (g)

[0079]

(2) Production of the sulfonic acid type ethylene tetrafluoroethylene-graft-polystyrene film (this is hereafter called "ETFE-g-PSt-S film").

The ETFE-g-PSt film was immersed for 1 hour with the mixed solution of the chlorosulfonic-acid 30 weight section and the tetrachloroethane 70 weight section, and the sulfonyl chloride radical was introduced to the membranous styrene unit. After the reaction, the film was washed by ethanol, the unreacted component was removed, and the ETFE-g-PSt film which introduced the sulfonyl chloride radical was obtained.

[0080]

Next, the sulfonyl chloride radical was hydrolyzed by being immersed in 1-N potassium-hydroxide

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.eije](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eije)

2006/05/10

water solution, and carrying out heating reflux processing of this film for 1 hour. Subsequently, proton exchange of a sulfonic group was performed by boiling for 1 hour using 1-N sulfuric acid. Furthermore, after distilled water washed the film, reduced pressure drying was carried out at 80 degrees C. The equivalent weight of the obtained ETFE-g-PSt-S film was 450 g/eq.

[0081]

In addition, the equivalent weight EW was measured with the following procedures. That is, the dry film 0.1-0.2g was immersed in 20ml of 0.1-N sodium-hydroxide water solutions at the room temperature for 12 hours, and sodium exchange of the sulfonic group in the film was carried out. The sodium-hydroxide water solution which does not add the film to coincidence was prepared similarly, and was made into the blank.

[0082]

The film was picked out from the sodium-hydroxide solution after immersion, and what washed the film with distilled water and added the washings to immersion fluid was made into the sample for titration. Using automatic titrator (made in Hiranuma Contita T-900), the sample and the blank were titrated with 0.5-N hydrochloric acid, from the point of inflection of a titration curve, the terminal point was searched for and membranous EW was computed by the several 2 following formula.

[0083]

[Equation 2]

$$\text{EW (g/eq)} = \frac{W / (Q_{\text{blank}} - Q_{\text{sample}}) / 1000 \times 0.5 \times F_{\text{HCl}}}{1}$$

1)

但し、W : 膜重量 (g)

$Q_{\text{blank}}$  : ブランクに対する滴定量 (ml)

$Q_{\text{sample}}$  : 試料に対する滴定量 (ml)

$F_{\text{HCl}}$  : 0.5N塩酸の力価

[0084]

(3) Fluorination processing of the ETFE-g-PSt-S film  
It was immersed at 90 degrees C in 1g of ETFE-g-PSt-S film for 6 hours into 1l. the phosphorus pentachloride / phosphorus oxychloride mixed solution (the volume ratio of 5 phosphorus chlorides / phosphorus oxychloride (vol./vol.) = 3/7), and the sulfonic group was changed into the sulfonyl chloride radical. Furthermore, after picking out the film from the solution and being immersed into dry ethanol for 1 hour, the vacuum drying was carried out at 60 degrees C for 12 hours.

[0085]

Next, this film was left for 60 minutes in 100% fluorine gas in 25 degrees C. Subsequently, the film was flowed back with 5-N hydrochloric acid for 2 hours, and proton exchange was performed. Furthermore, the fluorinated ETFE-g-PSt-S film was obtained by repeating the processing which boils the film in 1l. ion exchange water for 1 hour 3 times.

[0086]

(Example 1 of a comparison)

The experiment was presented with the ETFE-g-PSt-S film produced according to the same procedure as (1) of an example 1, and (2) as it was.

[0087]

About the film obtained in the example 1 and the example 1 of a comparison, after carrying out a vacuum drying at 60 degrees C for 12 hours, the electrode was joined to membranous both sides and the polymer electrolyte fuel cell was produced, respectively. Furthermore, endurance

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.eije](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eije)

2006/05/10



evaluation was performed using the obtained cel. In addition, endurance evaluation was performed under the conditions shown in the next table 1. Moreover, without carrying out of a current, evaluation was left for about 7000 minutes in the state of the open circuit, and was performed by carrying out the monitor of the open-circuit voltage at this time.

[0088]

[Table 1]

## 耐久評価条件

セル温度	: 80℃
バブラ温度	: 80℃ (空気極のみ加温)
ガス <sup>1)</sup>	: 燃料極: 純水素 空気極: 純酸素

## 1) 各種0.2気圧、封止

[0089]

The relation between durable time amount and open-circuit voltage is shown in drawing 1. Any film of the open-circuit voltage of an initial state was about 0.95V. However, when it was the example 1 of a comparison to which fluorination processing is not performed, the open-circuit voltage of 7000 minutes after fell to 0.81V. On the other hand, in the case of the example 1 which performed fluorination processing using fluorine gas, the open-circuit voltage of 7000 minutes after was over 0.87V.

[0090]

If an electrolyte membrane deteriorates by the peroxide radical, a degradation object covers a catalyst front face and reducing catalytic activity is known. By performing fluorination processing to a hydrocarbon system electrolyte, by changing into a fluorocarbon frame the hydrocarbon frame which constitutes a hydrocarbon system electrolyte, oxidation resistance of improve [endurance] improves and it is considered because generation of a degradation object is controlled.

[0091]

(Example 2)

The ETFE-g-PSt-S film was produced according to the same procedure as (1) of an example 1, and (2). Next, it was left for 5 minutes in the fluorine gas (N2:0.3 kg/cm<sup>2</sup> (2.94x104Pa), F2:0.1 kg/cm<sup>2</sup> (0.98x104Pa)) which diluted 1g of this film with N2 gas in the room temperature, and the film and fluorine gas were made to react. The film was flowed back in 1L 5-N hydrochloric acid after the reaction for 2 hours. Furthermore, the fluorinated ETFE-g-PSt-S film was obtained by repeating the processing which boils the film in 1L ion exchange water for 1 hour 3 times.

[0092]

(Example 3)

The ETFE-g-PSt-S film was produced according to the same procedure as (1) of an example 1, and (2). It was immersed into 1L 1-N sodium-hydroxide water solution in 1g of this film for 1 hour, and the proton of a sulfonic group was permuted by sodium ion. Subsequently, the processing which boils the film in 1L ion exchange water for 1 hour was repeated 3 times. Furthermore, the vacuum drying of the film was carried out in 80 degrees C for 12 hours.

[0093]

Next, fluorination processing by fluorine gas was performed under the same conditions as an

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web.cgi.ejje

2006/05/10

(Example 6)

The ETFE-g-PSt-S film was produced according to the same procedure as (1) of an example 1, and (2). In 1g of this film, it was immersed at the room temperature in the bottom of argon atmosphere for 1 hour into the mixed solution of a 500ml desiccation tetrahydrofuran, and the N-fluoro -4 of 4mmol(a) and 6-bis(trifluoromethyl) pyridinium-2-sulfonate.

[0103]

Next, the film was picked out from the solution and the vacuum drying was carried out at 60 degrees C for 12 hours. Subsequently, fluorination processing was performed for 1g of this film under the same conditions as an example 6. Furthermore, the fluorinated ETFE-g-PSt-S film was obtained by performing a vacuum drying, reflux by 5-N hydrochloric acid, and boiling by ion exchange water under the same conditions as an example 6.

[0104]

(Example 7)

The ETFE-g-PSt-S film was produced according to the same procedure as (1) of an example 1, and (2). It was immersed at 90 degrees C in 1g of this film for 6 hours into 1L the phosphorus pentachloride / phosphorus oxychloride mixed solution (the volume ratio of 5 phosphorus chlorides / phosphorus oxychloride (vol./vol.) = 3/7), and the sulfonic group was changed into the sulfonyl chloride radical. Furthermore, the film was picked out from the solution and the vacuum drying was carried out at 60 degrees C for 12 hours.

[0105]

Next, the film was picked out from the solution and the vacuum drying was carried out at 60 degrees C for 12 hours. Subsequently, fluorination processing was performed for 1g of this film under the same conditions as an example 6. Furthermore, the fluorinated ETFE-g-PSt-S film was obtained by performing a vacuum drying, reflux by 5-N hydrochloric acid, and boiling by ion exchange water under the same conditions as an example 6.

[0106]

Production and the durability test of a polymer electrolyte fuel cell cel were performed under the same conditions as an example 1 about the film obtained in the examples 6 and 7. The relation between durable time amount and open-circuit voltage is shown in drawing 4. In addition, the result of the film obtained in the example 1 of a comparison was also collectively shown in drawing 4 RD 4.

[0107]

In the case of the examples 6 and 7 by which fluorination processing was carried out using the fluorination agent, the open-circuit voltage of an initial state was about 0.95V, and was equivalent to the example 1 of a comparison. On the other hand, the open-circuit voltage of 7000 minutes after is over 0.87V, and its all improved from the example 1 of a comparison. Moreover, in the case of the example 7 which performed processing in which it did not protonate, before fluorination processing, the open-circuit voltage of 7000 minutes after improved a little from the example 6.

[0108]

(Example 8)

The ETFE-g-PSt-S film was produced according to the same procedure as (1) of an example 1, and (2). This film (60x60mm) was immersed in 5% of fluoric acid water solution, and energization was performed for 10 minutes under anode-current-density 0.3 A/cm<sup>2</sup>, cell voltage 5V, and conditions of 5 degrees C of bath temperature. In addition, nickel was used for an anode plate and cathode, respectively. Next, the processing which boils the film after processing in 1L 1-N hydrochloric acid was repeated twice. Furthermore, the fluorinated ETFE-g-PSt-S film was obtained by repeating twice the processing which boils this film with 1L ion exchange water.

[0109]

About the film obtained in the example 8, production and the durability test of a polymer electrolyte fuel cell cel were performed under the same conditions as an example 1. The relation between durable time amount and open-circuit voltage is shown in drawing 5. In addition, the result of the film obtained in the example 1 of a comparison was also collectively shown in drawing 5. In the case of the example 8 by which fluorination processing was carried out using

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web.cgi.ejje

2006/05/10

example 2 to this film. Furthermore, reflux by the hydrochloric acid and boiling by ion exchange water were performed under the same conditions as an example 2, and the fluorinated ETFE-g-PSt-S film was obtained.

[0094]

(Example 4)

The ETFE-g-PSt-S film was produced according to the same procedure as (1) of an example 1, and (2). It was immersed at 90 degrees C in 1g of this film for 6 hours into 1L the phosphorus pentachloride / phosphorus oxychloride mixed solution (the volume ratio of 5 phosphorus chlorides / phosphorus oxychloride (vol./vol.) = 3/7), and the sulfonic group was changed into the sulfonyl chloride radical. Furthermore, the film was picked out from the solution and the vacuum drying was carried out at 60 degrees C for 12 hours.

[0095]

Next, fluorination processing by fluorine gas was performed under the same conditions as an example 2 to this film. Furthermore, reflux by the hydrochloric acid and boiling by ion exchange water were performed under the same conditions as an example 2, and the fluorinated ETFE-g-PSt-S film was obtained.

[0096]

(Example 5)

The ETFE-g-PSt film was produced according to the same procedure as (1) of an example 1. Next, fluorination processing by fluorine gas was performed under the same conditions as an example 2 to this film. Subsequently, reflux by the hydrochloric acid and boiling by ion exchange water were performed under the same conditions as an example 2. Furthermore, the vacuum drying of the film was carried out at 60 degrees C for 12 hours.

[0097]

Next, to this film, according to the same procedure as (2) of an example 1, the sulfonic group was introduced and the fluorinated ETFE-g-PSt-S film was obtained.

[0098]

About the film obtained in the examples 2-5, production and the durability test of a polymer electrolyte fuel cell cel were performed under the same conditions as an example 1. The relation between durable time amount and open-circuit voltage is shown in drawing 2. In addition, the result of the film obtained in the example 1 of a comparison was also collectively shown in drawing 2.

[0099]

In the case of the examples 2-5 which carried out fluorination processing using the diluted fluorine gas, the open-circuit voltage of an initial state was 0.94-0.95V, and was equivalent to the example 1 of a comparison. On the other hand, the open-circuit voltage of 7000 minutes after is over 0.84V, and its all improved from the example 1 of a comparison. In the case of the examples 3 and 4 which performed especially processing in which it did not protonate, before fluorination processing, the open-circuit voltage of 7000 minutes after was over 0.87V.

[0100]

Moreover, the infrared absorption spectrum of the film obtained by drawing 3 in the example 4 and the example 1 of a comparison is shown. The film obtained in the example 4 by drawing 3 is the alpha position of the styrene which carried out the graft as compared with the film obtained in the example 1 of a comparison. - It turns out that the peak of the 2925cm<sup>-1</sup> neighborhood originating in CH is decreasing. Reduction of this peak is considered that fluorine gas shows that conversion in the fluorocarbon frame of a hydrocarbon frame is advancing.

[0101]

Directly, when fluorination processing is carried out, omission of an electrolyte radical may produce a hydrocarbon system electrolyte. It is thought of because the conversion rate to the fluorocarbon frame of a hydrocarbon frame can be made high that the high durable polyelectrolyte which is excellent in endurance by performing processing in which it does not protonate, before fluorination processing, and has high electrical conductivity is obtained, controlling omission of the electrolyte radical produced in the case of fluorination processing.

[0102]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web.cgi.ejje

2006/05/10

electrolysis fluorination, the open-circuit voltage of an initial state was about 0.94V, and was equivalent to the example 1 of a comparison. On the other hand, the open-circuit voltage of 7000 minutes after is more than over 0.85V, and improved from the example 1 of a comparison.

[0110]

Moreover, the electrical conductivity of the direction of a field of the film obtained in the example 8 and the example 1 of a comparison and a perpendicular direction is shown in Table 2. When membranous electrical conductivity does not call at a direction, but generally becomes almost equal, when membranous electrical characteristics are isotropic, and the insulating layer is formed in the film front face, membranous electrical conductivity changes with directions. In the case of the film obtained in the example 8, according to a direction, the electrical conductivity does not exist and understands that a big difference is isotropic.

[0111]

[Table 2]

	電気伝導度 (S/cm)	
	面方向	垂直方向
実施例 8	0.108	0.099
比較例 1	0.110	0.105

[0112]

As mentioned above, although the gestalt of operation of this invention was explained to the detail, alterations various by within the limits which is not limited to the gestalt of the above-mentioned implementation at all, and does not deviate from the summary of this invention are possible for this invention.

[0113]

For example, although the gestalt of the above-mentioned implementation explained the example which applied this invention to the solid-state polyelectrolyte or solid-state high molecular compound mainly fabricated in the shape of film, this invention is applicable similarly to a solid-state polyelectrolyte or a solid-state high molecular compound equipped with configurations other than the film.

[0114]

Moreover, although it can be used for independently various applications, the high durable polyelectrolyte concerning this invention fabricates the high durable polyelectrolyte concerning this invention in the shape of film, the laminating of this and other electrolyte membranes can be carried out, and they can be used, or the high durable polyelectrolyte concerning this invention and other electrolytes can also be mixed and used for it.

[0115]

Furthermore, although the high durable polyelectrolyte concerning this invention is suitable especially as an electrolyte membrane used for a polymer electrolyte fuel cell, the application of this invention can be used also as an electrolyte which is limited to this and used for various electrochemistry devices, such as not a thing but various electrolytic devices, and sensors.

[0116]

[Effect of the Invention]

Since the high endurance polyelectrolyte concerning this invention is equipped with the fluorocarbon frame changed from the hydrocarbon frame, it is effective in endurance being high. Moreover, since the high durable polyelectrolyte concerning this invention and its manufacture

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web.cgi.ejje

2006/05/10

approach use a solid-state polyelectrolyte or a solid-state high molecular compound equipped with the hydrocarbon frame for the start raw material, they are effective in being low cost. Furthermore, when using a solid-state polyelectrolyte as a start raw material, before changing a hydrocarbon frame into a fluorocarbon frame, when an electrolyte radical is changed into a halide radical or a metal salt, it is effective in the high durable polyelectrolyte excellent in endurance and electrical conductivity being obtained.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the membranous durable time amount and the relation of open-circuit voltage which were obtained in the example 1 and the example 1 of a comparison.

[Drawing 2] It is drawing showing the membranous durable time amount and the relation of open-circuit voltage which were obtained in examples 2-5 and the example 1 of a comparison.

[Drawing 3] It is drawing showing the infrared absorption spectrum of the film obtained in the example 4 and the example 1 of a comparison.

[Drawing 4] It is drawing showing the membranous durable time amount and the relation of open-circuit voltage which were obtained in examples 6 and 7 and the example 1 of a comparison.

[Drawing 5] It is drawing showing the membranous durable time amount and the relation of open-circuit voltage which were obtained in the example 8 and the example 1 of a comparison.

[Translation done.]



## • NOTICES •

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the membranous durable time amount and the relation of open-circuit voltage which were obtained in the example 1 and the example 1 of a comparison.

[Drawing 2] It is drawing showing the membranous durable time amount and the relation of open-circuit voltage which were obtained in examples 2-5 and the example 1 of a comparison.

[Drawing 3] It is drawing showing the infrared absorption spectrum of the film obtained in the example 4 and the example 1 of a comparison.

[Drawing 4] It is drawing showing the membranous durable time amount and the relation of open-circuit voltage which were obtained in examples 6 and 7 and the example 1 of a comparison.

[Drawing 5] It is drawing showing the membranous durable time amount and the relation of open-circuit voltage which were obtained in the example 8 and the example 1 of a comparison.

[Translation done.]

**HIGH-DURABILITY POLYMER ELECTROLYTE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**

Patent number: JP2004083663  
Publication date: 2004-03-18  
Inventor: KAMIYA ATSUSHI; KAWAKADO MASAYA;  
HASEGAWA NAOKI; SHIBATA YUJI  
Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV; AISIN SEIKI  
Classification:  
- international: C08F8/22; C08G85/00; C25B13/08; H01M8/02;  
H01M8/10; C08F8/00; C08G85/00; C25B13/00;  
H01M8/02; H01M8/10; (IPC1-7): C08F8/22; C08G85/00;  
C25B13/08; H01M8/02; H01M8/10  
- european:  
Application number: JP20020243759 20020823  
Priority number(s): JP20020243759 20020823

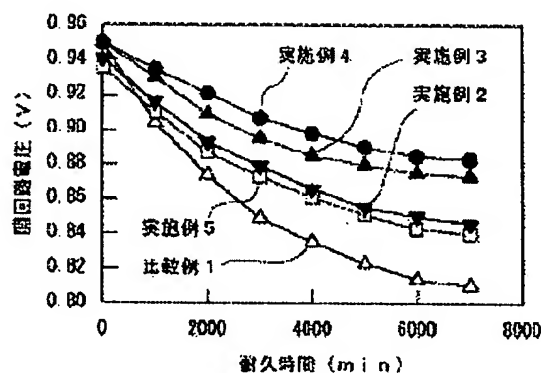
Report a data error here

**Abstract of JP2004083663**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a high-durability polymer electrolyte which controls an attack by a peroxide free radical, has higher durability than that of a conventional hydrocarbon-based electrolyte and a low cost and to provide a method for producing the same.

**SOLUTION:** The high-durability polymer electrolyte is provided with a fluorocarbon skeleton converted from a hydrocarbon skeleton. The method for producing the high-durability polymer electrolyte comprises a first fluorination process for converting a part or the whole of the hydrocarbon skeleton constituting a solid polymer electrolyte to the fluorocarbon skeleton. In this case, the method is provided with a non-protonizing process for converting the electrolytic group of the solid polymer electrolyte to a halide group or a metal salt before the first fluorination process and with a protonizing process for converting the halide group or the metal salt to the electrolytic group after the fluorination process.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開・特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-83663

(P2004-83663A)

(43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

テーマコード(参考)

C08F 8/22

C08F 8/22

4J031

C08G 85/00

C08G 85/00

4J100

C25B 13/08

C25B 13/08

301

5H026

H01M 8/02

H01M 8/02

P

H01M 8/10

H01M 8/10

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願2002-243759 (P2002-243759)

(71) 出願人 000003609

(22) 出願日

平成14年8月23日(2002.8.23)

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(71) 出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

(72) 発明者 神谷 厚志

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 川角 昌弥

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内  
最終頁に続く

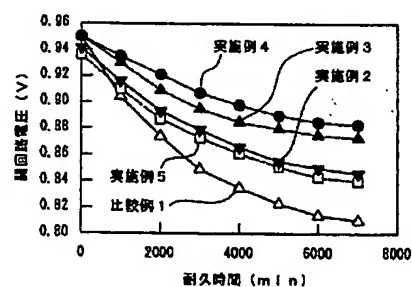
(54) 【発明の名称】 高耐久高分子電解質及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】過酸化物質ラジカルによる侵蝕を抑え、従来の炭化水素系電解質よりも高い耐久性を有し、しかも低コストな高耐久高分子電解質及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】本発明に係る高耐久高分子電解質は、炭化水素骨格から変換されたフルオロカーボン骨格を備えている。また、本発明に係る高耐久高分子電解質の製造方法は、固体高分子電解質を構成する炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボン骨格に変換する第1フッ素化工程を備えている。この場合、第1フッ素化工程の前に、固体高分子電解質の電解質基をハライド基又は金属塩に変換する非プロトン化工程と、第1フッ素化工程の後に、ハライド基又は前記金属塩を電解質基に変換するプロトン化工程をさらに備えていても良い。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

炭化水素骨格から変換されたフルオロカーボン骨格を備えた高耐久高分子電解質。

## 【請求項 2】

固体高分子電解質の電解質基の一部又は全部をハライド基又は金属塩に変換し、前記固体高分子電解質を構成する炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボン骨格に変換し、前記ハライド基又は前記金属塩を電解質基に変換することにより得られる高耐久高分子電解質。

## 【請求項 3】

固体高分子化合物を構成する炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボン骨格に変換し、前記固体高分子化合物に電解質基を導入することにより得られる高耐久高分子電解質。

## 【請求項 4】

固体高分子電解質を構成する炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボン骨格に変換する第 1 フッ素化工程を備えた高耐久高分子電解質の製造方法。

## 【請求項 5】

前記第 1 フッ素化工程の前に、前記固体高分子電解質の電解質基の一部又は全部をハライド基又は金属塩に変換する非プロトン化工程と、  
前記第 1 フッ素化工程の後に、前記ハライド基又は前記金属塩を電解質基に変換するプロトン化工程をさらに備えた請求項 4 に記載の高耐久高分子電解質の製造方法。

## 【請求項 6】

固体高分子化合物を構成する炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボン骨格に変換する第 2 フッ素化工程と、  
前記固体高分子化合物に電解質基を導入する電解質基導入工程とを備えた高耐久高分子電解質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、高耐久高分子電解質及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、燃料電池、水電解装置、ハロゲン化水素酸電解装置、食塩電解装置、酸素及び／又は水素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等の各種電気化学デバイスに用いられる電解質膜等として好適な高耐久高分子電解質及びその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料である。固体高分子電解質は、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過させる性質を有していることから、粒子、繊維、あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等、各種の用途に利用されている。

## 【0003】

固体高分子型燃料電池や水電解装置などの各種電気化学デバイスにおいて、固体高分子電解質は、膜状に成形され、その両面に電極を接合した膜電極接合体(MEA)の状態で使用される。過酷な条件下で使用される電気化学デバイス用の固体高分子電解質膜には、ナフィオン(登録商標、デュボン社製)に代表されるパーフルオロ系電解質膜を用いるのが一般的であるが、炭化水素系電解質膜の使用も検討されている。

## 【0004】

炭化水素系電解質の検討例としては、スルホン酸基を導入した架橋型ポリスチレングラフ樹脂膜(スイス特許 Appl. 02 636/93-6)や、スルホン酸基を導入したポリエーテルスルホン樹脂(特開平 10-45913 号公報)等が知られている。また、特開 2000-11756 号公報には、炭化水素系電解質の耐酸化性を向上させるために、炭化水素系電解質にポリビニルホスホン酸、ホスホン酸型ポリエーテルスルホン等の磷

を含む化合物を混合した固体高分子電解質が本願出願人により開示されている。

【0005】

また、固体高分子型燃料電池において、電極は、一般に、固体高分子電解質と白金等の触媒を担持したカーボンからなる触媒層と、この触媒層に反応ガス及び電子を供給するための拡散層からなる二層構造をとる。触媒層は、電極反応の反応場となる部分であり、反応を継続的に進行させるためには、反応ガス、触媒及び電解質の三相が共存する三相界面を維持する必要がある。そのため、触媒層には、三相界面を十分に確保できる撥水性を付与するために、テトラフルオロエチレン等の撥水性物質を添加する場合もある。

【0006】

さらに、触媒層に撥水性を付与するために、常法に従って作製されたMEAの電極部にフッ化ビニリデン重合体(PVdF)/*n*-メチルピロリドン(NMP)溶液を含浸させ、これを乾燥させた後、さらにフッ素ガス0.5mol%-ヘリウムガス99.5mol%の混合ガス雰囲気中に放置してPVdFをフッ素化する方法も知られている(特開2001-283866号公報)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

固体高分子型燃料電池や水電解装置の場合、固体高分子電解質膜と電極の界面に形成された触媒層において、電極反応の副反応により過酸化物が生成する。生成した過酸化物は、拡散しながら過酸化物ラジカルとなり、固体高分子電解質膜の劣化反応(過酸化物ラジカルによる酸化反応)を引き起こす。そのため、固体高分子型燃料電池や水電解装置においては、一般に、耐酸化性に優れたパーフルオロ系電解質膜が用いられている。

【0008】

パーフルオロ系電解質は、フルオロカーボン骨格を有しているために化学的安定性が非常に高く、上述した燃料電池、あるいは水電解装置の電解質膜の他、食塩電解装置やハロゲン化水素酸電解装置の電解質膜としても用いられている。また、高プロトン伝導性を利用して、湿度センサ、ガスセンサ、酸素濃縮器等にも広く応用されている。しかしながら、パーフルオロ系電解質は製造が困難で、非常に高価であるという欠点がある。

【0009】

これに対し、炭化水素系電解質は、ナフィオンに代表されるパーフルオロ系電解質と比較すると、製造が容易で低コストという利点がある。しかしながら、従来の炭化水素系電解質は、電極反応により生成される過酸化物ラジカルによって侵蝕されやすく、耐酸化性が低いという問題が残されていた。この理由は、炭化水素系電解質を構成する炭化水素骨格が、過酸化物ラジカルによる酸化反応を受けやすいことによるものである。特に、過酸化物ラジカルは、膜表面において生成するため、膜表面の耐酸化性をいかに確保するかが課題であった。

【0010】

一方、特開2000-11756号公報に開示されているように、炭化水素系電解質に燐を含む化合物を混合すると、炭化水素骨格の酸化反応を抑制することができる。しかしながら、固体高分子型燃料電池や水電解装置等の各種電気化学デバイスの耐久性の向上及び低コスト化を図るためには、炭化水素系電解質の耐酸化性をさらに向上させることが望まれる。

【0011】

本発明が解決しようとする課題は、過酸化物ラジカルによる侵蝕を抑え、従来の炭化水素系電解質よりも高い耐久性を有し、しかも低コストな高耐久高分子電解質及びその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明に係る高耐久高分子電解質は、炭化水素骨格から変換されたフルオロカーボン骨格を備えていることを要旨とする。

【0013】

また、本発明に係る高耐久高分子電解質の製造方法の1番目は、固体高分子電解質を構成する炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボン骨格に変換する第1フッ素化工程を備えていることを要旨とする。この場合、前記第1フッ素化工程の前に、前記固体高分子電解質の電解質基の一部又は全部をハライド基又は金属塩に変換する非プロトン化工程と、前記第1フッ素化工程の後に、前記ハライド基又は前記金属塩を電解質基に変換するプロトン化工程をさらに備えていても良い。

#### 【0014】

さらに、本発明に係る高耐久高分子電解質の製造方法の2番目は、固体高分子化合物を構成する炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボン骨格に変換する第2フッ素化工程と、前記固体高分子化合物に電解質基を導入する電解質基導入工程とを備えていることを要旨とする。 10

#### 【0015】

炭化水素骨格を備えた固体高分子電解質は、パーフルオロ系電解質に比して製造が容易であり、低コストである。従って、まず炭化水素骨格を備えた固体高分子電解質を製造し、次いで炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボン骨格に変換すれば、耐久性に優れた固体高分子電解質を低コストで製造することができる。また、炭化水素骨格をフッ素化する前に電解質基をハライド基又は金属塩に変換すると、耐久性に優れ、しかも高い電気伝導度を有する高耐久高分子電解質が得られる。

#### 【0016】

同様に、炭化水素骨格を備えた固体高分子化合物は、パーフルオロ系化合物に比して製造が容易であり、低コストである。従って、まず炭化水素骨格を備えた固体高分子化合物を製造し、次いで炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボン骨格に変換し、さらに固体高分子化合物に電解質基を導入すれば、耐久性に優れた固体高分子電解質を低コストで製造することができる。 20

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明に係る高耐久高分子電解質は、炭化水素骨格から変換されたフルオロカーボン骨格を備えていることを特徴とする。

#### 【0018】

このような高耐久高分子電解質は、後述するように、炭化水素骨格を有する固体高分子電解質を出発原料に用いて、炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボン骨格に変換するか、あるいは、炭化水素骨格を有する固体高分子化合物を出発原料に用いて、炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボンに変換し、次いで固体高分子化合物に電解質基を導入することにより得られる。 30

#### 【0019】

本発明において、出発原料として用いられる固体高分子化合物とは、高分子鎖のいずれかに炭化水素骨格(C-H結合)を有するものをいう。固体高分子化合物は、炭化水素骨格のみを含むものであってもよく、あるいは炭化水素骨格とフルオロカーボン骨格(C-F結合)の双方を含むものであってもよい。また、出発原料として用いられる固体高分子電解質とは、上述した炭化水素骨格を有する固体高分子化合物のいずれかに電解質基が導入されたものをいう。 40

#### 【0020】

固体高分子化合物の具体例としては、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリオキシベンゾイル樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリエステルケトン樹脂、直鎖型フェノールホルムアルデヒド樹脂、架橋型フェノールホルムアルデヒド樹脂、ウレアホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、直鎖型ポリスチレン樹脂、架橋型ポリスチレン樹脂、直鎖型(ポリトリフルオロスチレン)樹脂、架橋型(ポリトリフルオロスチレン)樹脂、ポリ(2,3-ジフェニル-1,4-フェニレンオキシド)樹脂、ポリ(フェニレンオキシド)樹脂、ポリ(アリルエーテルケトン) 50

）樹脂、ポリ（アリレンエーテルスルホン）樹脂、ポリ（フェニルキノサンリン）樹脂、ポリ（ベンジルシラン）樹脂、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体－グラフト－ポリスチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン－グラフト－ポリスチレン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン－グラフト－ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリシロキサン樹脂、ポリスルフィド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリパラフェニレン誘導体樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂等が挙げられる。

#### 【0021】

また、芳香環が主鎖中に入った全芳香族系樹脂又は半芳香族系樹脂は、主鎖中のフェニレン、ビフェニレン、ナフタレン等が、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、イミド、アミド、スルホンアミド、エステル、スルホンエステル、ウレタン、尿素等のいずれか1種又は2種以上の官能基を介して結合された共重合体であっても良い。また、半芳香族樹脂は、主鎖の途中にアルキル基やアルキレン鎖が含まれていても良い。また、主鎖にホスファゼン構造を有するポリフォスファゼン誘導体等であっても良い。さらに、ポリマの形態としては、種々のポリマセグメントを有するブロック共重合体、スターバーストデンドリマー、ポリマーブレンドでもよい。

#### 【0022】

中でも、一部にフルオロカーボン骨格を含む高分子鎖にスチレンがグラフト重合されている固体高分子化合物又は固体高分子電解質や、一部に芳香環を含む固体高分子化合物又は固体高分子電解質は、安価であり、薄膜化したときに十分な強度を有し、しかも電解質基の種類及び導入量を調節することにより導電率を容易に制御することができるので、出発原料として特に好適である。

#### 【0023】

一部にフルオロカーボン骨格を含む高分子鎖にスチレンがグラフト重合されている固体高分子化合物の例としては、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体を主鎖とし、電解質基を導入可能なポリスチレンを側鎖とするエチレンテトラフルオロエチレン樹脂のグラフト共重合体（エチレンテトラフルオロエチレン共重合体－グラフト－ポリスチレン樹脂）が挙げられる。また、一部に芳香環を含む固体高分子化合物の例としては、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂等が挙げられる。

#### 【0024】

固体高分子電解質に予め導入されている電解質基又は固体高分子化合物にその後に導入される電解質基（以下、これらを総称して「電解質基」という。）の種類は、特に限定されるものではなく、高耐久高分子電解質の用途、要求特性等に応じて選択する。

#### 【0025】

電解質基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、スルホンイミド基等が好適な一例として挙げられる。高耐久高分子電解質には、は、これらの内のいずれか1種の電解質基が含まれていても良く、2種以上が含まれていても良い。高い電気伝導度を有する高耐久高分子電解質を得るためには、電解質基は、強酸基であることが好ましく、特にスルホン酸基が好適である。

また、電解質基は、固体高分子化合物の主鎖又は側鎖のいずれの部分に導入されていても良い。

#### 【0026】

電解質基の導入率は、用途や使用状況、電解質基の種類等によって調節すればよい。電解質基の導入率は、具体的には、当量重量に換算して150 g/当量～5000 g/当量が好ましく、さらに好ましくは、200 g/当量～2000 g/当量である。当量重量が150 g/当量未満になると、水や溶媒による膨潤が大きくなりすぎたり、あるいは強度が極端に低下する場合があるので好ましくない。一方、当量重量が5000 g/当量を越えると、電気伝導度が低下し、抵抗損失が大きくなるので好ましくない。電解質基の導入率は、高耐久高分子電解質の含水状態での電気伝導率に換算して $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上



が好ましく、さらに好ましくは、 $5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上である。

【0027】

炭化水素骨格をフルオロカーボン骨格に変換する方法としては、具体的には、固体高分子電解質又は固体高分子化合物をフッ素ガスを含むガスと接触させる方法、固体高分子電解質又は固体高分子化合物をフッ素化剤を含むガス又は溶液と接触させる方法、固体高分子電解質又は固体高分子化合物を電解フッ素化する方法等がある。この点については、後述する。

【0028】

固体高分子電解質又は固体高分子化合物を構成する炭化水素骨格は、その一部がフルオロカーボン骨格に変換されても良く、あるいは全部がフルオロカーボン骨格に変換されていても良い。

【0029】

例えば、固体高分子型燃料電池、水電解装置等においては、電解質膜の膜表面において過酸化物ラジカルが発生し、膜表面から内部に向かって過酸化物ラジカルによる酸化が進行すると考えられている。従って、本発明に係る高耐久高分子電解質を膜状に成形してこれらの用途に使用する場合には、少なくとも膜表面の炭化水素骨格がフルオロカーボン骨格に変換されていることが好ましい。膜表面にフルオロカーボン骨格を配置すると、過酸化物ラジカルは、膜と反応する前に反応ガスと共に系外に排出されるので、膜全体の劣化を抑制することができる。

【0030】

一方、電解質膜を過酸化物溶液に浸漬した状態で加熱する場合のように、膜中で過酸化物ラジカルがランダムに生成する環境下で使用する場合には、固体高分子電解質又は固体高分子化合物を構成する炭化水素骨格のすべてがフルオロカーボン骨格に変換されていることが好ましい。

【0031】

本発明に係る高耐久高分子電解質は、炭化水素骨格を有する固体高分子電解質又は固体高分子化合物を出発原料に用いているので、パーフルオロ系電解質に比して低コストである。また、炭化水素骨格から変換されたフルオロカーボン骨格を備えているので、従来の炭化水素系電解質に比して、耐酸化性が向上する。

【0032】

そのため、これを例えば固体高分子型燃料電池や水電解装置に適用すれば、電極反応により生じた過酸化物ラジカルによる炭化水素骨格の分解、及びこれに起因する性能低下を抑制することができる。また、従来の炭化水素系電解質膜を用いた場合に比して、耐久性が向上し、長時間作動させることができる。

【0033】

次に、本発明に係る高耐久高分子電解質の製造方法について説明する。本発明の第1の実施の形態に係る製造方法は、非プロトン化工程と、第1フッ素化工程と、プロトン化工程とを備えている。

【0034】

初めに、非プロトン化工程について説明する。非プロトン化工程は、後述する第1フッ素化工程の前に、固体高分子電解質の電解質基の一部又は全部をハライド基又は金属塩に変換する工程である。

【0035】

「電解質基をハライド基に変換する」とは、電解質基の末端にある $\text{-OH}$ 基を、 $\text{-F}$ 、 $\text{-Cl}$ 、 $\text{-Br}$ 、 $\text{-I}$ 等のハロゲンに置換することをいう。また、「電解質基を金属塩に変換する」とは、電解質基の末端にあるプロトン $\text{H}^+$ を金属イオンに置換することをいう。プロトンを置換する金属イオンは、具体的には、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 等のアルカリ金属イオン、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 等のアルカリ土類金属イオン、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 等の遷移金属イオン等が好適である。

【0036】

20

30

40

50

電解質基のハライド基への変換は、ハライドを供与する性質を有する物質（以下、これを「ハライド供与体」という。）を含む処理溶液中に固体高分子電解質を浸漬するか、あるいはハライド供与体を含む処理ガスを固体高分子電解質に接触させることにより行うのが好ましい。

#### 【0037】

電解質基のハライド基への変換は、具体的には、五塩化リン、オキシ塩化リン、又はこれらの混合溶液に浸漬する方法、電解質基をピリジン塩とした後、塩化チオニルと反応させる方法、電解質基のプロトンをアルカリ金属に置換した後、臭素ガス、ヨウ素ガス等と反応させる方法等を用いるのが好ましい。

#### 【0038】

また、電解質基の金属塩への変換は、金属イオンを供与する性質を有する物質（以下、これを「金属イオン供与体」という。）を含む処理溶液中に固体高分子電解質を浸漬するか、あるいは金属イオン供与体を含む処理ガスを固体高分子電解質に接触させることにより行うのが好ましい。

#### 【0039】

金属イオン供与体を含む処理溶液又は処理ガスは、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属水溶液、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 等の水酸化アルカリ土類金属水溶液、 $Fe(OH)_2$ 、 $Cu(OH)_2$ 等の水酸化遷移金属水溶液等が好適である。

#### 【0040】

処理溶液又は処理ガス中に含まれるハライド供与体又は金属供与体の濃度、処理温度、処理時間、処理圧力等の処理条件は、ハライド供与体又は金属供与体の種類、固体高分子電解質の材質、第1フッ素化工程の処理条件等に応じて、最適なものを選択する。また、処理条件を選択することにより、電解質基の一部をハライド基又は金属塩に変換したり、あるいはその全部をハライド基又は金属塩に変換することができる。耐久性に優れ、かつ電気伝導率の高い高耐久高分子電解質を得るためには、電解質基の全部がハライド基又は金属塩に変換されていることが好ましい。

#### 【0041】

例えば、スルホン酸基を備えた固体高分子電解質膜を五塩化リン／オキシ塩化リン混合溶液に浸漬し、スルホン酸基をスルホニルクロライド基に変換する場合、混合溶液中の五塩化リン／オキシ塩化リンの体積比（vol. / vol.）は、1 / 10以上4以下が好ましく、さらに好ましくは、1 / 5以上1以下である。また、混合溶液の温度は、30℃以上150℃以下が好ましく、さらに好ましくは、50℃以上130℃以下である。処理時間は、スルホン酸基のスルホニルクロライド基への変換率が所定の値となるように、処理溶液の組成、温度等に応じて選択する。

#### 【0042】

また、例えば、スルホン酸基を備えた固体高分子電解質膜を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、スルホン酸基をナトリウム塩に変換する場合、水酸化ナトリウムの濃度は、0.01N以上20N以下が好ましく、さらに好ましくは、0.1N以上10N以下である。また、水溶液の温度は、0℃以上100℃以下が好ましく、さらに好ましくは、25℃以上100℃以下である。この場合も、処理時間は、スルホン酸基のナトリウム塩への変換率が所定の値となるように、処理液の組成、温度等に応じて選択する。

#### 【0043】

なお、固体高分子電解質を直接、フッ素化処理すると、非プロトン化処理を行う場合に比して、電気伝導度が低下する場合がある。非プロトン化処理は、このようなフッ素化処理に起因する電気伝導度の低下が生ずる系において、電気伝導度の低下を抑制する効果があるが、電気伝導度の低下が問題とならない系においては、非プロトン化工程を省略することができる。

#### 【0044】

次に、第1フッ素化工程について説明する。第1フッ素化工程は、固体高分子電解質を構

10

20

30

40

50

成する炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボン骨格に変換する工程である。炭化水素骨格をフルオロカーボン骨格に変換（フッ素化）する方法には、以下のような方法がある。

【0045】

第1の方法は、固体高分子電解質又は電解質基がハライド基若しくは金属塩に変換された固体高分子電解質（以下、これを「前駆体」という。）に、フッ素ガスを含む処理ガスを接触させる方法である。固体高分子電解質又はその前駆体にフッ素ガスを含む処理ガスを接触させると、炭素原子に結合している水素原子をフッ素原子に置換することができる。

【0046】

フッ素ガスを含む処理ガスによる固体高分子電解質又はその前駆体のフッ素化処理は、両者を密閉容器内に封入することによって行っても良く、あるいは処理ガスを一定流量でフローさせながら固体高分子電解質又はその前駆体に接触させることによって行っても良い。また、処理ガスは、フッ素ガスのみを含むものであっても良く、あるいは、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガスによって希釈されていても良い。

【0047】

処理ガスに含まれるフッ素ガスの濃度、処理ガスの圧力、温度、接触時間等の処理条件は、固体高分子電解質の材質、非プロトン化処理の有無、高耐久高分子電解質に要求される特性等に応じて最適なものを選択する。また、処理条件を選択することにより、フルオロカーボン骨格を表面にのみ導入したり、あるいは全体に均一に導入することもできる。

【0048】

一般に、フッ素ガスは反応性が高いので、処理ガス中のフッ素ガスの濃度が高くなるほど、あるいは処理ガスの圧力及び／又は温度が高くなるほど、処理時間は短縮できるが、反応は激しく進行する。

【0049】

相対的に短時間で、良質の高耐久高分子電解質を得るためには、フッ素ガスの濃度は、0.001 vol %以上100 vol %以下が好ましく、さらに好ましくは、0.01 vol %以上100 vol %以下である。また、処理ガスの圧力は、0 Pa以上500 kPa（約5 kg/cm<sup>2</sup>）以下が好ましく、さらに好ましくは、100 Pa（約0.001 kg/cm<sup>2</sup>）以上200 kPa（約2 kg/cm<sup>2</sup>）以下である。さらに、処理ガスの温度は、-189℃以上400℃以下が好ましく、さらに好ましくは、-100℃以上100℃以下である。処理時間は、炭化水素骨格のフルオロカーボン骨格への変換率が所定の値となるように、フッ素ガスの濃度、処理ガスの温度、圧力等に応じて選択する。

【0050】

第2の方法は、固体高分子電解質又はその前駆体にフッ素化剤を接触させる方法である。固体高分子電解質又はその前駆体にフッ素化剤を接触させると、炭素原子に結合している水素原子をフッ素原子に置換することができる。

【0051】

「フッ素化剤」とは、炭化水素骨格をフルオロカーボン骨格に化学的に変換する性質を有する物質であって、フッ素ガス以外のものをいう。そのためには、フッ素化剤は、分子内にN<sup>+</sup>-F結合を備えている求電子フッ素化剤を用いることが好ましい。

【0052】

フッ素化剤は、具体的には、N-フルオロ-4, 6-ジメチルピリジニウム-2-スルホネート、N-フルオロ-4-メチルピリジニウム-2-スルホネート、N-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)ピリジニウム-2-スルホネート、N-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)ピリジニウム-2-スルホネート、N-フルオロ-4, 6-ビス(トリフルオロメチル)ピリジニウム-2-スルホネート、N, N'-ジフルオロ-2, 2'-バイピリジニウムビス(テトラフルオロボレート)、N-フルオロ-2, 4, 6-トリメチルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-フルオロ-2, 4, 6-トリメチルピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、N-フルオロピリジニウムテトラフルオロボレート、N-フルオロピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、N-フルオロ-2

、6-ジクロロピリジニウムテトラフルオロボレート、N-フルオロ-2,6-ジクロロピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート等、及びその誘導体が好適である

【0053】

フッ素化剤は、液体又は気体のいずれの状態でも固体高分子電解質又はその前駆体と接触させても良い。また、フッ素化剤は、単独で用いても良く、あるいは、適当な希釈液又は希釈ガスで希釈し用いても良い。希釈液は、具体的には、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド等が好適である。また、希釈ガスは、具体的には、窒素等の不活性ガスが好適である。

【0054】

フッ素化剤の種類、濃度、フッ素化剤と接触させる際の圧力、温度、時間等の処理条件は、固体高分子電解質の材質、非プロトン化処理の有無、高耐久高分子電解質に要求される特性等に応じて最適なものを選択する。また、処理条件を選択することにより、フルオロカーボン骨格を表面にのみ導入したり、あるいは全体に均一に導入することもできる。

【0055】

フッ素化剤を含む処理溶液を用いて、相対的に短時間で、かつ低コストで良質の高耐久高分子電解質を得るためには、処理溶液中のフッ素化剤の濃度は、 $0.001\text{mol/l}$ 以上 $20\text{mol/l}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは、 $0.01\text{mol/l}$ 以上 $10\text{mol/l}$ 以下である。また、処理溶液の温度は、 $-110^\circ\text{C}$ 以上 $160^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは、 $0^\circ\text{C}$ 以上 $100^\circ\text{C}$ 以下である。処理時間は、炭化水素骨格のフルオロカーボン骨格への変換率が所定の値となるように、フッ素化剤の濃度、処理溶液の温度等

【0056】

フッ素化剤を含む処理ガスを用いて、相対的に短時間で、かつ低コストで良質の高耐久高分子電解質を得るためには、処理ガス中のフッ素化剤の濃度は、 $0.1\text{vol}\%$ 以上 $100\text{vol}\%$ 以下が好ましく、さらに好ましくは、 $1\text{vol}\%$ 以上 $100\text{vol}\%$ 以下である。また、処理ガスの圧力は、 $0\text{Pa}$ 以上 $1\text{MPa}$ （約 $10\text{kg/cm}^2$ ）以下が好ましく、さらに好ましくは、 $100\text{Pa}$ 以上 $500\text{kPa}$ （約 $5\text{kg/cm}^2$ ）以下である。さらに、処理ガスの温度は、 $-100^\circ\text{C}$ 以上 $200^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは、 $-50^\circ\text{C}$ 以上 $100^\circ\text{C}$ 以下である。この場合も、処理時間は、所定の変換率が得られるように、フッ素化剤の濃度、処理ガスの圧力、温度等に応じて選択する。

【0057】

第3の方法は、固体高分子電解質又はその前駆体を電解フッ素化する方法である。「電解フッ素化」とは、固体高分子電解質又はその前駆体をフッ素供給化合物を含む電解溶液に浸漬し、電極間に通電することをいう。電解溶液に陽極、陰極及び固体高分子電解質又はその前駆体を浸漬し、電極間に所定の電圧を印加すると、炭素原子に結合している水素原子をフッ素原子に置換することができる。

【0058】

「フッ素供給化合物」とは、電界が付与される環境下において、フッ素原子を供与する性質を有するものをいう。フッ素供給化合物は、具体的には、無水フッ化水素酸等が好適である。

【0059】

電解溶液中のフッ素供給化合物の濃度は、 $50\text{mol}\%$ 以上が好ましい。フッ素供給化合物の濃度が $50\text{mol}\%$ 未満であると、電流効率が低下するので好ましくない。フッ素供給化合物の濃度は、さらに好ましくは、 $80\text{mol}\%$ 以上である。

【0060】

反応温度は、 $0^\circ\text{C}$ 以上 $30^\circ\text{C}$ 以下が好ましい。反応温度が $0^\circ\text{C}$ 未満であると、反応速度が低下するので好ましくない。一方、反応温度が $30^\circ\text{C}$ を越えると、反応が激しくなり、副反応を併発するので好ましくない。反応温度は、さらに好ましくは、 $0^\circ\text{C}$ 以上 $20^\circ\text{C}$ 以下である。

【0061】

陽極電流密度は、 $0.1 \text{ A/dm}^2$  以上  $3.0 \text{ A/dm}^2$  以下が好ましい。陽極電流密度が  $0.1 \text{ A/dm}^2$  未満であると、反応速度が低下するので好ましくない。一方、陽極電流密度が  $3.0 \text{ A/dm}^2$  を越えると、反応が激しくなり、副反応を併発するので好ましくない。陽極電流密度は、さらに好ましくは、 $0.1 \text{ A/dm}^2$  以上  $2.0 \text{ A/dm}^2$  以下である。

【0062】

槽電圧は、 $2.0 \text{ V}$  以上  $10.0 \text{ V}$  以下が好ましい。槽電圧が  $2.0 \text{ V}$  未満であると、反応速度が低下するので好ましくない。一方、槽電圧が  $10.0 \text{ V}$  を越えると、反応が激しくなり、副反応を併発するので好ましくない。槽電圧は、さらに好ましくは、 $2.0 \text{ V}$  以上  $8.0 \text{ V}$  以下である。

10

【0063】

陽極には、ニッケルを用いるのが好ましい。また、陰極には、ニッケル、鉄等を用いるのが好ましい。さらに、電解溶液の電気伝導度が不十分である場合には、必要に応じて、電解溶液に電導度増加剤を添加するのが好ましい。電導度増加剤は、具体的には、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$  等のアルカリ金属フッ化物、 $\text{C1} \sim \text{C18}$  のパーフルオロスルホン酸、 $\text{C1} \sim \text{C18}$  のパーフルオロカルボン酸等が好適である。

【0064】

次に、プロトン化工程について説明する。プロトン化工程は、第1フッ素化工程の後に、ハライド基又は金属塩を電解質基に変換する工程である。ハライド基又は金属塩を電解質基に変換する方法には、前駆体を適当な酸水溶液（例えば、塩酸水溶液）に所定時間浸漬し、次いでイオン交換水で煮沸する方法、単にイオン交換水で煮沸する方法、前駆体を水酸化アルカリ金属水溶液（例えば、 $\text{NaOH}$  水溶液、 $\text{KOH}$  水溶液等）に所定時間浸漬し、次いで酸水溶液に所定時間浸漬する方法等がある。

20

【0065】

プロトン化処理の方法は、ハライド基又は金属塩のプロトン交換の容易性に応じて、最適なものを選択する。例えば、電解質基がクロライド基や金属塩のようなプロトン交換が比較的容易な官能基に変換されている場合には、酸処理+水煮沸によってプロトン交換を行うのが好ましい。一方、電解質基がフロライド基のようにプロトン交換が比較的困難な官能基に変換されている場合には、水酸化アルカリ金属水溶液処理+酸処理によってプロトン交換を行うのが好ましい。

30

【0066】

なお、非プロトン化処理を行うことなく、固体高分子電解質を直接、フッ素化処理する場合には、プロトン化処理を省略することができる。また、フッ素化処理の過程で電解質基の一部がフロライド基になっている場合があるので、非プロトン化処理を行わない場合であっても、プロトン化処理を行い、完全なプロトン型とすることが望ましい。

【0067】

次に、本発明の第2の実施の形態に係る高耐久高分子電解質の製造方法について説明する。本実施の形態に係る製造方法は、第2フッ素化工程と、電解質基導入工程とを備えている。

【0068】

第2フッ素化工程は、固体高分子化合物を構成する炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボン骨格に変換する工程である。第2フッ素化工程は、出発原料として固体高分子化合物を用いる点以外は、第1の実施の形態に係る第1フッ素化工程と同一であるので、説明を省略する。

40

【0069】

電解質基導入工程は、フッ素化処理された固体高分子化合物に電解質基を導入する工程である。電解質基の導入方法には、種々の方法があり、固体高分子化合物の材質、電解質基の種類及び導入位置、高耐久高分子電解質の用途及び要求特性等に応じて、最適な方法を選択する。これらの中でも、芳香環を備えた固体高分子化合物を出発原料に用い、芳香環に電解質基を導入する方法が好適である。

50

## 【0070】

例えば、芳香環にスルホン酸基を導入する場合、まず、クロロスルホン酸とテトラクロロエタンの混合溶液中に固体高分子化合物を浸漬し、芳香環にスルホニルクロライド基を導入し、次いで、酸処理+水煮沸又は水酸化アルカリ水溶液処理+酸処理によりプロトン交換を行うのが好ましい。これにより、芳香環にスルホン酸基を導入することができる。

## 【0071】

次に、本発明に係る高耐久高分子電解質の製造方法の作用について説明する。炭化水素骨格を備えた固体高分子電解質又はその前駆体にフッ素ガスを含む処理ガス、又はフッ素化剤を含む処理ガス若しくは処理溶液を接触させるか、あるいは電解フッ素化处理すると、化学反応によって炭化水素骨格に結合している水素原子がフッ素原子に置換される。また、処理条件を選択することにより、炭化水素骨格の一部又は全部をフルオロカーボン骨格に変換することができる。

## 【0072】

同様に、炭化水素骨格を備えた固体高分子化合物にフッ素ガスを含む処理ガス、又はフッ素化剤を含む処理ガス若しくは処理溶液を接触させるか、あるいは電解フッ素化处理すると、化学反応によって炭化水素骨格に結合している水素原子がフッ素原子に置換される。次いで、この固体高分子化合物に電解質基を導入すると、炭化水素骨格の一部又は全部がフルオロカーボン骨格に変換された電解質が得られる。

## 【0073】

このようにして得られた高分子電解質は、出発原料として炭化水素系の電解質又は化合物を用いているので、パーフルオロ系電解質に比して低コストである。また、炭化水素骨格の少なくとも一部がフルオロカーボン骨格に変換されているので、従来の炭化水素系電解質に比して、耐酸化性が向上する。

## 【0074】

そのため、これを例えば固体高分子型燃料電池や水電解装置に適用すれば、電極反応により生じた過酸化ラジカルによる炭化水素骨格の分解、及びこれに起因する性能低下を抑制することができる。また、従来の炭化水素系電解質膜を用いた場合に比して、耐久性が向上し、長時間作動させることができる。

## 【0075】

さらに、固体高分子電解質をフッ素化处理する前に電解質基の非プロトン化处理を行うと、固体高分子電解質を直接フッ素化处理する場合に比して、耐久性に優れ、かつ高い電気伝導度を有する高耐久高分子電解質が得られる。

## 【0076】

## 【実施例】

## (実施例1)

(1) エチレンテトラフルオロエチレン-グラフト-ポリスチレン膜(以下、これを「ETFE-g-PS膜」という。)の作製  
まず、厚さ50 $\mu$ m、50mm $\times$ 50mmの大きさのエチレンテトラフルオロエチレン共重合体膜(ETFE膜)に、2MeV、20kGyの電子線をドライアイス冷却下で照射し、ETFE膜内部にラジカルを発生させた。

## 【0077】

このETFE膜をドライアイス冷却下で保存し、室温に戻した後、速やかに過剰量のスチレンモノマ(6%のジビニルベンゼンを含む)に浸漬した。次いで、反応容器内部を窒素置換した後、60℃で60時間加熱処理し、ETFEにポリスチレングラフト鎖を導入した。反応後は、クロロホルムを用いて還流処理することにより、非グラフト成分(スチレンモノマ及びホモポリマ)を抽出除去し、80℃で減圧乾燥した。得られたETFE-g-PS膜のグラフト率は、40%であった。なお、グラフト率は、次の数1の式により算出した。

## 【0078】

## 【数1】

$$\text{グラフト率 (\%)} = (W_{\text{ETFE-g-PSt}} - W_{\text{ETFE}}) \times 100 / W_{\text{ETFE}}$$

ETFE

但し、 $W_{\text{ETFE-g-PSt}}$  : グラフト化反応後の膜重量 (g) $W_{\text{ETFE}}$  : 反応前の膜重量 (g)

【0079】

(2) スルホン酸型エチレンテトラフルオロエチレン-グラフト-ポリスチレン膜 (以下、これを「ETFE-g-PSt-S膜」という。) の作製

ETFE-g-PSt膜を、クロロスルホン酸30重量部、テトラクロロエタン70重量部の混合溶液で1時間浸漬し、膜のスチレン単位に対してスルホンクロライド基を導入した。反応後、膜をエタノールで洗浄して未反応成分を除去し、スルホンクロライド基を導入したETFE-g-PSt膜を得た。

【0080】

次に、この膜を1N水酸化カリウム水溶液に浸漬し、1時間加熱還流処理することによりスルホンクロライド基を加水分解した。次いで、1N硫酸を用いて1時間煮沸することによりスルホン酸基のプロトン交換を行った。さらに、膜を蒸留水で洗浄した後、80℃で減圧乾燥した。得られたETFE-g-PSt-S膜の当量重量は、450 g/eqであった。

【0081】

なお、当量重量EWは、以下の手順により測定した。すなわち、乾燥した膜0.1~0.2gを0.1N水酸化ナトリウム水溶液20mlに室温で12時間浸漬し、膜中のスルホン酸基をナトリウム交換した。同時に、膜を加えない水酸化ナトリウム水溶液も同様に調製してブランクとした。

【0082】

浸漬後、水酸化ナトリウム溶液から膜を取り出し、膜を蒸留水で洗浄して洗液を浸漬液に加えたものを滴定用試料とした。自動滴定装置 (平沼製 Comtite T-900) を用いて、0.5N塩酸により試料およびブランクを滴定し、滴定曲線の変曲点より終点を求め、次の数2の式により膜のEWを算出した。

【0083】

【数2】

$$EW \text{ (g/eq)} =$$

$$W / ((Q_{\text{blank}} - Q_{\text{sample}}) / 1000 \times 0.5 \times F_{\text{HCl}})$$

1)

但し、W : 膜重量 (g)

 $Q_{\text{blank}}$  : ブランクに対する滴定量 (ml) $Q_{\text{sample}}$  : 試料に対する滴定量 (ml) $F_{\text{HCl}}$  : 0.5N塩酸の力価

【0084】

(3) ETFE-g-PSt-S膜のフッ素化処理

ETFE-g-PSt-S膜1gを1リットルの五塩化リン/オキシ塩化リン混合溶液 (5塩化リン/オキシ塩化リンの体積比 (vol./vol.) = 3/7) 中に90℃で6時間浸漬し、スルホン酸基をスルホンクロライド基に変換した。さらに、膜を溶液から取り出し、乾燥したエタノール中に1時間浸漬した後、60℃で12時間真空乾燥した。

【0085】

次に、この膜を、25℃において、100%フッ素ガス中で60分間放置した。次いで、



膜を5 N塩酸で2時間還流し、プロトン交換を行った。さらに、膜を1リットルのイオン交換水中で1時間煮沸する処理を3回繰り返すことにより、フッ素化されたETFE-g-PSt-S膜を得た。

【0086】

(比較例1)

実施例1の(1)及び(2)と同一の手順に従って作製したETFE-g-PSt-S膜をそのまま実験に供した。

【0087】

実施例1及び比較例1で得られた膜について、それぞれ、60℃で12時間真空乾燥した後、膜の両面に電極を接合し、固体高分子型燃料電池セルを作製した。さらに、得られたセルを用いて、耐久性評価を行った。なお、耐久性評価は、次の表1に示す条件下で行った。また、評価は、電流の挿引をすることなく、開回路の状態ですべて7000分間放置し、この時の開回路電圧をモニタすることにより行った。

【0088】

【表1】

#### 耐久評価条件

セル温度	:	80℃
バブラ温度	:	80℃(空気極のみ加湿)
ガス <sup>1)</sup>	:	燃料極: 純水素 空気極: 純酸素

20

#### 1) 各極0.2気圧、封止

【0089】

図1に、耐久時間と開回路電圧との関係を示す。いずれの膜も、初期状態の開回路電圧は、約0.95Vであった。しかしながら、フッ素化処理が施されていない比較例1の場合、7000分後の開回路電圧は、0.81Vまで低下した。これに対し、フッ素ガスを用いてフッ素化処理を施した実施例1の場合、7000分後の開回路電圧は、0.87Vを越えていた。

30

【0090】

電解質膜が過酸化ラジカルにより劣化すると、劣化物が触媒表面を覆い、触媒活性を低下させることが知られている。炭化水素系電解質にフッ素化処理を施すことにより、耐久性が向上するのは、炭化水素系電解質を構成する炭化水素骨格がフルオロカーボン骨格に変換されることによって耐酸化性が向上し、劣化物の生成が抑制されるためと考えられる。

40

【0091】

(実施例2)

実施例1の(1)及び(2)と同一の手順に従い、ETFE-g-PSt-S膜を作製した。次に、この膜1gを、室温において、N<sub>2</sub>ガスで希釈したフッ素ガス(N<sub>2</sub>: 0.3 kg/cm<sup>2</sup> (2.94×10<sup>4</sup> Pa)、F<sub>2</sub>: 0.1 kg/cm<sup>2</sup> (0.98×10<sup>4</sup> Pa))中に5分間放置し、膜とフッ素ガスとを反応させた。反応後、膜を1リットルの5 N塩酸中で2時間還流した。さらに、膜を1リットルのイオン交換水中で1時間煮沸する処理を3回繰り返すことにより、フッ素化されたETFE-g-PSt-S膜を得た。

【0092】

50

## (実施例3)

実施例1の(1)及び(2)と同一の手順に従い、ETFE-g-PSt-S膜を作製した。この膜1gを1リットルの1N水酸化ナトリウム水溶液中に1時間浸漬し、スルホン酸基のプロトンをナトリウムイオンに置換した。次いで、膜を1リットルのイオン交換水中で1時間煮沸する処理を3回繰り返した。さらに、膜を60℃において12時間真空乾燥した。

## 【0093】

次に、この膜に対し、実施例2と同一条件下で、フッ素ガスによるフッ素化処理を行った。さらに、実施例2と同一条件下で、塩酸による還流及びイオン交換水による煮沸を行い、フッ素化されたETFE-g-PSt-S膜を得た。

10

## 【0094】

## (実施例4)

実施例1の(1)及び(2)と同一の手順に従い、ETFE-g-PSt-S膜を作製した。この膜1gを1リットルの五塩化リン/オキシ塩化リン混合溶液(5塩化リン/オキシ塩化リンの体積比(vol./vol.)=3/7)中に90℃で6時間浸漬し、スルホン酸基をスルホンクロライド基に変換した。さらに、膜を溶液から取り出し、60℃で12時間真空乾燥した。

## 【0095】

次に、この膜に対し、実施例2と同一条件下で、フッ素ガスによるフッ素化処理を行った。さらに、実施例2と同一条件下で、塩酸による還流及びイオン交換水による煮沸を行い、フッ素化されたETFE-g-PSt-S膜を得た。

20

## 【0096】

## (実施例5)

実施例1の(1)と同一の手順に従い、ETFE-g-PSt膜を作製した。

次に、この膜に対し、実施例2と同一条件下で、フッ素ガスによるフッ素化処理を行った。次いで、実施例2と同一条件下で、塩酸による還流及びイオン交換水による煮沸を行った。さらに、膜を60℃で12時間真空乾燥した。

## 【0097】

次に、この膜に対し、実施例1の(2)と同一の手順に従い、スルホン酸基を導入し、フッ素化されたETFE-g-PSt-S膜を得た。

30

## 【0098】

実施例2～5で得られた膜について、実施例1と同一条件下で固体高分子型燃料電池セルの作製及び耐久試験を行った。図2に、耐久時間と開回路電圧の関係を示す。なお、図2には、比較例1で得られた膜の結果も併せて示した。

## 【0099】

希釈されたフッ素ガスを用いてフッ素化処理した実施例2～5の場合、初期状態の開回路電圧は、0.94～0.95Vであり、比較例1と同等であった。一方、7000分後の開回路電圧は、0.84Vを越えており、いずれも比較例1より向上した。特に、フッ素化処理の前に非プロトン化処理を行った実施例3、4の場合、7000分後の開回路電圧は、0.87Vを越えていた。

40

## 【0100】

また、図3に、実施例4及び比較例1で得られた膜の赤外吸収スペクトルを示す。図3より、実施例4で得られた膜は、比較例1で得られた膜に比して、グラフトしたスチレンの $\alpha$ 位の-CHに由来する $2925\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが減少していることがわかる。このピークの減少は、フッ素ガス処理によって、炭化水素骨格のフルオロカーボン骨格への変換が進行していることを示していると考えられる。

## 【0101】

炭化水素系電解質を直接、フッ素化処理した場合、電解質基の脱落が生ずる場合がある。フッ素化処理の前に非プロトン化処理を行うことによって、耐久性に優れ、かつ高い電気伝導度を有する高耐久高分子電解質が得られるのは、フッ素化処理の際に生ずる電解質基

50

の脱落を抑制しながら、炭化水素骨格のフルオロカーボン骨格への変換率を高くすることができるためと考えられる。

【0102】

(実施例6)

実施例1の(1)及び(2)と同一の手順に従い、ETFE-g-PSt-S膜を作製した。この膜1gを、アルゴン雰囲気下において、500mlの乾燥テトラヒドロフランと4mmolのN-フルオロ-4,6-ビス(トリフルオロメチル)ピリジニウム-2-スルホネートとの混合溶液中に室温で1時間浸漬した。

【0103】

次に、膜を溶液から取り出し、60℃で12時間真空乾燥した。次いで、膜を1リットルの5N塩酸中で2時間還流し、プロトン交換を行った。さらに、膜を1リットルのイオン交換水中で1時間煮沸する処理を3回繰り返すことにより、フッ素化されたETFE-g-PSt-S膜を得た。

【0104】

(実施例7)

実施例1の(1)及び(2)と同一の手順に従い、ETFE-g-PSt-S膜を作製した。この膜1gを1リットルの五塩化リン/オキシ塩化リン混合溶液(5塩化リン/オキシ塩化リンの体積比(vol./vol.)=3/7)中に90℃で6時間浸漬し、スルホン酸基をスルホンクロライド基に変換した。さらに、膜を溶液から取り出し、60℃で12時間真空乾燥した。

【0105】

次に、膜を溶液から取り出し、60℃で12時間真空乾燥した。次いで、この膜1gを、実施例6と同一条件下で、フッ素化処理を行った。さらに、実施例6と同一条件下で、真空乾燥、5N塩酸による還流及びイオン交換水による煮沸を行うことにより、フッ素化されたETFE-g-PSt-S膜を得た。

【0106】

実施例6、7で得られた膜について、実施例1と同一の条件下で固体高分子型燃料電池セルの作製及び耐久試験を行った。図4に、耐久時間と開回路電圧の関係を示す。なお、図4には、比較例1で得られた膜の結果も併せて示した。

【0107】

フッ素化剤を用いてフッ素化処理された実施例6、7の場合、初期状態の開回路電圧は、約0.95Vであり、比較例1と同等であった。一方、7000分後の開回路電圧は、0.87Vを越えており、いずれも比較例1より向上した。また、フッ素化処理の前に非プロトン化処理を行った実施例7の場合、7000分後の開回路電圧は、実施例6より若干向上した。

【0108】

(実施例8)

実施例1の(1)及び(2)と同一の手順に従い、ETFE-g-PSt-S膜を作製した。この膜(6cm×6cm)を5%のフッ酸水溶液に浸漬し、陽極電流密度0.3A/dm<sup>2</sup>、槽電圧5V、浴温5℃の条件下で10分間通電を行った。なお、陽極及び陰極には、それぞれニッケルを用いた。次に、処理後の膜を1リットルの1N塩酸中で煮沸する処理を2回繰り返した。さらに、この膜を1リットルのイオン交換水により煮沸する処理を2回繰り返すことにより、フッ素化されたETFE-g-PSt-S膜を得た。

【0109】

実施例8で得られた膜について、実施例1と同一の条件下で固体高分子型燃料電池セルの作製及び耐久試験を行った。図5に、耐久時間と開回路電圧の関係を示す。なお、図5には、比較例1で得られた膜の結果も併せて示した。電解フッ素化を用いてフッ素化処理された実施例8の場合、初期状態の開回路電圧は、約0.94Vであり、比較例1と同等であった。一方、7000分後の開回路電圧は、0.86V以上を越えており、比較例1より向上した。

10

20

30

40

50

## 【0110】

また、表2に、実施例8及び比較例1で得られた膜の面方向及び垂直方向の電気伝導度を示す。一般に、膜の電気的特性が等方的である場合には、膜の電気伝導度は方向によらずほぼ等しくなり、膜表面に絶縁層が形成されている場合には、膜の電気伝導度は方向によって変化する。実施例8で得られた膜の場合、その電気伝導度は、方向によって大きな差はなく、等方的であることがわかる。

## 【0111】

## 【表2】

	電気伝導度 (S/cm)	
	面方向	垂直方向
実施例8	0.108	0.099
比較例1	0.110	0.105

10

## 【0112】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は、上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

20

## 【0113】

例えば、上記実施の形態では、主に膜状に成形された固体高分子電解質又は固体高分子化合物に対して本発明を適用した例について説明したが、膜以外の形状を備えた固体高分子電解質又は固体高分子化合物に対しても本発明を同様に適用することができる。

## 【0114】

また、本発明に係る高耐久高分子電解質は、単独で種々の用途に使用することができるが、本発明に係る高耐久高分子電解質を膜状に成形し、これと他の電解質膜とを積層して用いたり、あるいは、本発明に係る高耐久高分子電解質と他の電解質とを混合して使用する

30

## 【0115】

さらに、本発明に係る高耐久高分子電解質は、固体高分子型燃料電池に用いられる電解質膜として特に好適であるが、本発明の用途はこれに限定されるものではなく、各種電解装置、センサ類等の各種電気化学デバイスに用いられる電解質としても使用することができる。

## 【0116】

## 【発明の効果】

本発明に係る高耐久性高分子電解質は、炭化水素骨格から変換されたフルオロカーボン骨格を備えているので、耐久性が高いという効果がある。また、本発明に係る高耐久高分子電解質及びその製造方法は、炭化水素骨格を備えた固体高分子電解質又は固体高分子化合物を出発原料に用いているので、低コストであるという効果がある。さらに、出発原料として固体高分子電解質を用いる場合において、炭化水素骨格をフルオロカーボン骨格に変換する前に、電解質基をハライド基又は金属塩に変換すると、耐久性及び電気伝導性に優れた高耐久高分子電解質が得られるという効果がある。

40

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び比較例1で得られた膜の耐久時間と開回路電圧の関係を示す図である。

【図2】実施例2～5及び比較例1で得られた膜の耐久時間と開回路電圧の関係を示す図である。

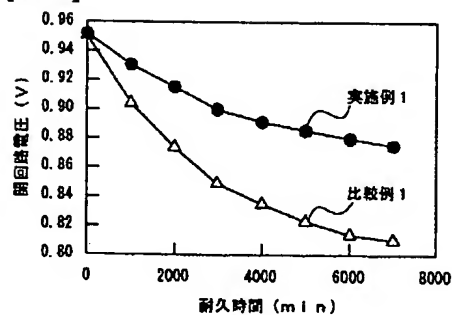
50

【図3】実施例4及び比較例1で得られた膜の赤外吸収スペクトルを示す図である。

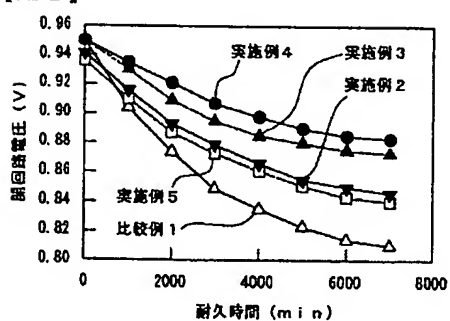
【図4】実施例6、7及び比較例1で得られた膜の耐久時間と開回路電圧の関係を示す図である。

【図5】実施例8及び比較例1で得られた膜の耐久時間と開回路電圧の関係を示す図である。

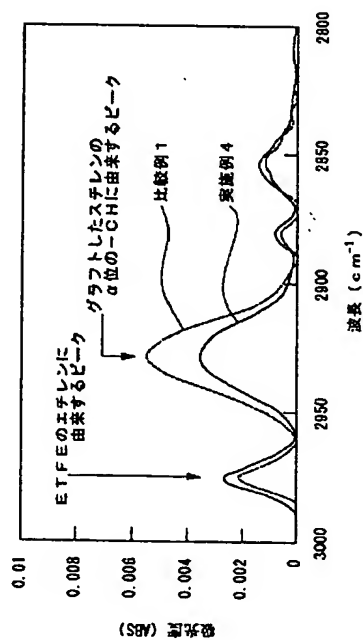
【図1】



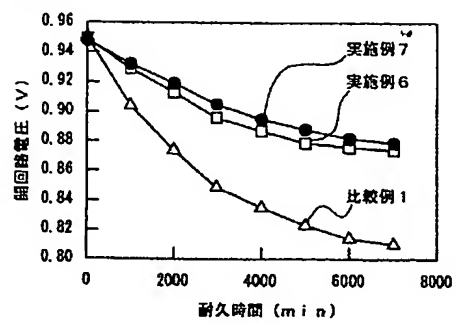
【図2】



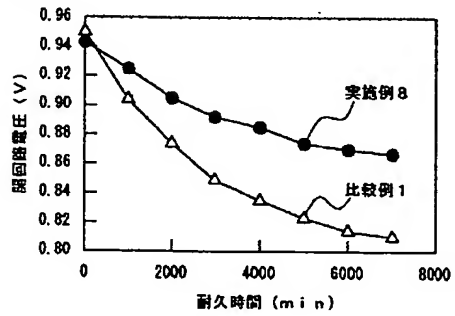
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 柴田 祐次

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

Fターム(参考) 4J031 BD25 CD11

4J100 AB02Q AB07Q AC26P AC53Q BA56H BA56Q BC43Q CA04 CA31 DA36

DA56 HA21 HA61 HB03 HB50 HC09 JA16

5H026 AA06 BB10 CX05